

**Universidad Carlos III de Madrid**  
**Escuela Politécnica Superior**

**Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e**  
**Ingeniería Química**



***PROYECTO FIN DE CARRERA***

***Monitorización del proceso de absorción de  
agua en materiales termoestables híbridos  
modificados con termoplásticos y elastómeros.***

**Autora: Patricia Romero González**

**Directoras: María González González**

**Berna Serrano Prieto**

**Ingeniería Técnica Industrial: Mecánica**  
**Madrid 09 de Noviembre de 2007**

**A mis padres y abuelos.**

**A Ángel.**

## **RESUMEN**

En el presente trabajo se ha realizado el seguimiento del proceso de absorción de agua. Para ello se prepararon muestras de 2 resinas epoxi diferentes: el digliciléter de bisfenol A (DGEBA) y su derivado hidrogenado (HDGEBA). Éstas se curaron con una amina alifática convencional: metaxilendiamina (mXDA) y con PAMS. Además, se prepararon probetas de HDGEBA/PAMS, las cuales se modificaron con polibutadieno terminado en grupos hidroxilo (HTPB), al 5%, 10% y 15% y modificadas con 2% y 5% de polimetacrilato de metilo (PMMA).

Este seguimiento se realizó mediante gravimetría, infrarrojo y fluorescencia. En primer lugar se monitorizó la absorción de agua en todos los materiales preparados mediante gravimetría e infrarrojo en el rango cercano (FTnIR). Posteriormente se monitorizó el proceso mediante gravimetría y fluorescencia en estado estacionario para las muestras DGEBA/PAMS y HDGEBA/PAMS, marcadas con cloruro de dansilo anclado en las distintas interfases para poder realizar el seguimiento de la emisión fluorescente.

En ambos casos se tomaron medidas de gravimetría e infrarrojo o fluorescencia en función del tiempo de inmersión de la muestra en agua, siendo las primeras medidas a intervalos de tiempo relativamente pequeños ya que el proceso de difusión a tiempos cortos se espera que sea rápido. Sin embargo, a tiempos largos de inmersión, las medidas se tomaron a intervalos mayores, puesto que el proceso de absorción de agua es más lento.

## **ÍNDICE**

<b><u>CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</u></b>	<b><u>Página</u></b>
<u>1.1.- Introducción</u>	<b>1</b>
<u>1.2.- Resinas epoxídicas</u>	<b>2</b>
<u>1.3.- Limitaciones de los termoestables</u>	<b>4</b>
<u>1.4.- Sistemas multifásicos. empleo de modificadores y polisiloxanos reactivos</u>	<b>5</b>
<u>1.5.- Absorción de agua. Coeficiente de difusión</u>	<b>6</b>
<u>1.6.- Objetivos y plan de trabajo</u>	<b>9</b>
 <b><u>CAPÍTULO 2.- MATERIALES Y MÉTODOS</u></b>	
<u>2.1.- Materiales empleados</u>	<b>11</b>
<u>2.2.- Instrumentación y Métodos operativos</u>	<b>14</b>
<u>2.2.1.- Espectroscopía infrarroja</u>	<b>14</b>
<u>2.2.2.- Espectroscopía de fluorescencia</u>	<b>17</b>
 <b><u>CAPÍTULO 3.- PARTE EXPERIMENTAL</u></b>	
<u>3.1.- Preparación de muestras</u>	<b>23</b>
<u>3.2.- Diseño del molde</u>	<b>26</b>
<u>3.3.- Monitorización del proceso de absorción del agua</u>	<b>27</b>
❖ <u>Gravimetría</u>	<b>28</b>
❖ <u>Espectroscopía ftir en el rango cercano (Ftnir)</u>	<b>28</b>
❖ <u>Fluorescencia en estado estacionario</u>	<b>29</b>
 <b><u>CAPÍTULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u></b>	
<u>4.1.- Análisis Gravimétrico</u>	<b>30</b>
<u>4.1.1.- Resinas epoxi curadas con PAMS y mXDA</u>	<b>35</b>
<u>4.1.2.- Resinas epoxi curadas con PAMS y modificadas con HTPB</u>	<b>41</b>
<u>4.1.3.- Resinas epoxi curadas con PAMS y modificadas con PMMA</u>	<b>49</b>
<u>4.2.- Análisis por Espectroscopía Infrarroja</u>	<b>53</b>
<u>4.2.1.- Resinas epoxi curadas con PAMS y mXDA</u>	<b>56</b>
<u>4.2.2.- Resinas epoxi curadas con PAMS y modificadas con HTPB</u>	<b>61</b>
<u>4.2.3.- Resinas epoxi curadas con PAMS y modificadas con PMMA</u>	<b>69</b>
<u>4.3.- Comparación entre métodos</u>	<b>72</b>
<u>4.4.- Medidas de Fluorescencia</u>	<b>78</b>
 <b><u>CAPÍTULO 5.- CONCLUSIONES</u></b>	
<u>5.- Conclusiones</u>	<b>81</b>
 <b><u>CAPÍTULO 6.- BIBLIOGRAFÍA</u></b>	
<u>6.- Bibliografía</u>	<b>82</b>

## **Introducción y objetivos**

## **1.– INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

### **1.1.– INTRODUCCIÓN**

Un polímero es una gran molécula constituida por la repetición de pequeñas unidades estructurales, unidades químicas simples, llamadas monómeros. En algunos casos, la repetición puede ser lineal. En otros, las cadenas pueden ser ramificadas o estar interconectadas para formar una red tridimensional [Van Krebelen, 1990].

Las propiedades de los polímeros (fuerzas de cohesión, densidad de empaquetamiento y movilidad molecular) vienen determinadas tanto por la naturaleza de los monómeros que los componen como por la distribución de pesos moleculares. [Braydson, 1989].

Desde un punto de vista práctico, los polímeros se pueden clasificar según la estabilidad de su estructura y su comportamiento térmico y mecánico. Así, podemos distinguir tres grupos fundamentalmente:

❖ **Elastómeros:** También llamados polímeros amorfos de baja temperatura de cristalización. Consisten en un conjunto de cadenas entrecruzadas. Fueron los primeros modificadores de resinas epoxi y su empleo se reporta por primera vez en 1969 [Mc Garry, 1969; Rowe, 1969]. Se caracterizan por su bajo módulo elástico y admiten grandes deformaciones elásticas hasta la rotura. Una vez conformados, estos polímeros, no pueden cambiar de forma sin transformaciones químicas. Un ejemplo clásico es el caucho natural.

❖ **Termoplásticos:** Son polímeros amorfos o semicristalinos que pueden presentar estructura lineal o ramificada. Se pueden reprocesar sin que se modifiquen sus propiedades. Se pueden emplear como modificadores de tenacidad de polímeros termoestables. Como ejemplo de polímeros termoplásticos de ingeniería se pueden citar: polisulfonas, polifeniléter o polieterimidias [Pascault, 2002], además de los polímeros termoplásticos de uso común como polipropileno, polietileno, cloruro de vinilo, polimetacrilato de metilo, etc. Formados por adición, tienen una estructura de largas moléculas con fuertes enlaces atómicos. Sin embargo entre moléculas contiguas, las

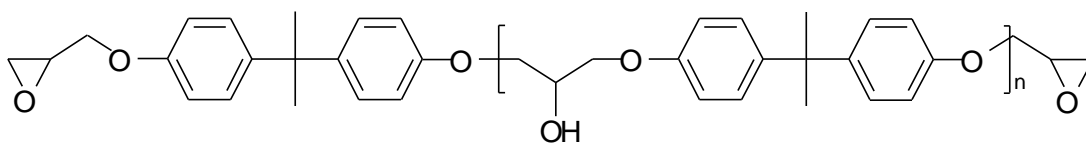
uniones son de tipo Van der Waals, mucho más débiles y variables con la temperatura. Generalmente son polidispersos, es decir, están formados por cadenas de distintos tamaños, por lo que no presentan una temperatura de fusión definida, sino que se ablandan a lo largo de cierto intervalo de temperatura.

❖ **Termoestables:** También conocidos como termofraguantes, termoendurecibles o termorresistentes. Consisten en una red polimérica tridimensional formada por la reacción química de los monómeros, es decir, los enlaces presentes en el material son de naturaleza covalente. El proceso de formación de la red se conoce como curado. Una vez curados, los termoestables no se reblandecen con la temperatura, manteniendo una estructura fija, sin variación sensible de la resistencia, hasta llegar a la temperatura de degradación o descomposición, por lo que no se pueden conformar. Dentro de esta familia de materiales cabe destacar las resinas epoxi, fenólicas y los poliésteres [Miguel, 2004].

## **1.2.- RESINAS EPOXÍDICAS**

Las resinas epoxi constituyen una familia de compuestos reactivos caracterizada por la presencia del grupo oxirano. Son capaces de reaccionar con una amplia gama de endurecedores formando redes densamente entrecruzadas y con un grado de entrecruzamiento controlable. Este tipo de materiales presenta una gran estabilidad dimensional, térmica y química, así como una adhesión excelente a un gran número de sustratos y no liberan volátiles. Además se caracterizan por su alta rigidez, resistencia a la fluencia y a la deformación bajo carga, así como por sus buenas propiedades como aislante eléctrico y térmico [May, 1988].

La familia de resinas epoxi más utilizada, está constituida por los oligómeros del diglicidiléter de bisfenol A, (DGEBA) cuya estructura molecular es:



**Figura 1.1.- Estructura molecular de DGEBA**

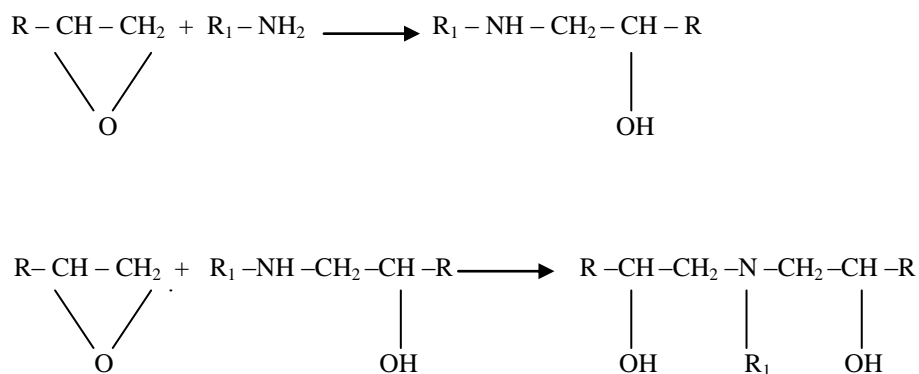


En cuanto a los endurecedores, la selección de éstos cubre un amplio abanico tanto para condiciones de curado como de propiedades del material final. Para curados a temperatura ambiente los endurecedores más empleados son las aminas alifáticas por su excelente reactividad mientras que para curados a alta temperatura se emplean aminas aromáticas (por su buena resistencia química y térmica) y anhídridos (por su baja contracción, viscosidad y excelente resistencia térmica).

En este trabajo se han empleado dos resinas epoxi diferentes, utilizadas comúnmente como adhesivos estructurales, recubrimientos y matrices en materiales compuestos: el diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) y su derivado hidrogenado (HDGEBA).

## Formación de la red tridimensional en termoeestables

La reacción de curado suele ser una polimerización de adición o de condensación. Para la formación de una red tridimensional es necesario que la funcionalidad de los monómeros de partida sea igual o superior a dos. La reacción básica de formación la red epoxi/amina se muestra en la Figura 1.2. [May, 1988; Dusek, 1985].



**Figura 1.2.- Esquema general de la reacción de poliadición epoxi-amina**

La reacción básica entre una amina alifática y un grupo epoxi ocurre en dos etapas fundamentales: reacción de amina primaria por apertura del anillo oxirano para

formar una amina secundaria, y posterior reacción de la amina secundaria formada con otro grupo epóxido, formándose la amina terciaria.

### **1.3.- LIMITACIONES DE LOS TERMOESTABLES**

#### **1.3.1.- Absorción de agua**

Aunque las resinas epoxi poseen excelentes propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas, presentan una limitación importante y es su gran sensibilidad al agua, tanto en estado líquido como en estado vapor, debido a su gran capacidad de absorción de agua. Pequeñas cantidades de agua pueden penetrar en el interior del material causando una pérdida importante de propiedades mecánicas [Ellis, 1993; Mijovic, 1985; Adams, 1996] debido a:

- a) Efecto plastificante, reducción de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la resina, normalmente entre 10-20 °C por cada 1% absorbido de agua
- b) Aparición de tensiones debido a hinchamientos diferenciales
- c) Degradación química

En general, en un proceso de absorción de agua en una resina epoxi, se ha observado que el incremento del volumen producido es igual o menor a la suma del volumen del agua absorbida más el de la resina seca [May, 1988].

Una de las estrategias para disminuir la absorción de agua, es la incorporación de otros componentes como polímeros organo-inorgánicos. Las siliconas podrían ser un buen ejemplo, ya que presentan un esqueleto Si-O-Si de naturaleza hidrofóbica. [Cabanelas, 2003].

#### **1.3.2.- Fragilidad**

Otra de las principales limitaciones las resinas epoxi, es que debido a su alta densidad de entrecruzamiento, suelen presentar baja tenacidad [May, 1988]. Para mejorar su tenacidad se suele limitar el grado de conversión sacrificando  $T_g$  y módulo de elasticidad, o se incorporan segundas fases elastoméricas o termoplásticas que

generan microfases o nanofases en la resina curada. Los elastómeros utilizados suelen ser derivados del polibutadieno y copolímeros de butadieno acrilonitrilo (CTBN, ATBN) y como termoplásticos polímeros de ingeniería como polietersulfonas y polieterimidias [Kinloch, 1983], aunque también se han utilizado otros termoplásticos de menor  $T_g$  como polimetacrilato de metilo (PMMA) y poliestireno (PS). El polímero modificador, suele ser miscible en la mezcla inicial de los precursores, pero a medida que avanza el proceso de curado, disminuye su solubilidad, obteniéndose al final un sistema multifásico. El mecanismo de separación así como las morfologías que se pueden obtener, son muy variadas, y dependen de muchos factores, entre otros: el método de introducción del polímero modificador, temperatura y ciclo de curado, composición, peso molecular, etc. [Elwell, 1997]

Otra de las estrategias utilizadas para mejorar la tenacidad es la incorporación de elementos reforzantes, como las fibras de vidrio, carbono, aramida, nanopartículas o nanotubos de carbono.

#### **1.4.- SISTEMAS MULTIFÁSICOS. EMPLEO DE MODIFICADORES Y POLISILOXANOS REACTIVOS**

En este trabajo se han utilizado HTPB (polibutadieno terminado en grupos hidroxilo), y PMMA (polimetacrilato de metilo) como modificadores de la tenacidad en diferentes proporciones.

Por otra parte, los polímeros organo-inorgánico como las siliconas se utilizan como sustitutos de los elastómeros antes citados como modificadores, debido a su mayor estabilidad térmica e hidrofobicidad, y de polímeros termoplásticos por su mayor flexibilidad a bajas temperaturas. Sin embargo, las mezclas de resinas epoxi y polisiloxanos presentan una elevada incompatibilidad termodinámica [Riew, 1989]. Para mejorar la compatibilidad se utilizan polímeros de silicona con grupos funcionales terminales como grupos amino, por ejemplo poli (3-aminopropilmetilsiloxano) (PAMS), polímero sintetizado por el grupo de investigación en el que se está realizando este trabajo [Cabanelas, 2000].

A partir de diversos trabajos se ha demostrado que el empleo de PAMS como endurecedor no sólo mejora la estabilidad térmica de la resina, sino otras propiedades como resistencia química y rigidez [Cabanelas, 2001; Cabanelas, 2003; Cabanelas, 2005]. Respecto a la tenacidad, no se han detectado mejoras importantes.

### **1.5.- ABSORCIÓN DE AGUA. COEFICIENTE DE DIFUSIÓN**

Se ha puesto de manifiesto al principio del texto la importancia de controlar y evitar en la medida de lo posible la absorción de agua de las resinas epoxi debido a la evidente pérdida de sus propiedades mecánicas. Por tanto, es importante controlar los parámetros que gobiernan el mecanismo de absorción de agua.

En la actualidad, el mecanismo de absorción de agua en las resinas aún es motivo de controversia. No existe un modelo universal que describa este proceso debido a que es muy complejo el estudio de las interacciones moleculares que tienen lugar entre el agua absorbida y los grupos funcionales presentes en las resinas, y las consecuencias de estas interacciones [Shanaham, 1998].

Variables como la estructura química de la resina, su  $T_g$ , concentración de grupos hidroxilo formados durante el curado, e incluso la presencia de una fase dispersa, entre otras, afectan significativamente a la velocidad de difusión de agua en el sistema. Sin embargo, la mayoría de los mecanismos de difusión, se basan en dos modelos fundamentales: el modelo de Fick [Boniau, 1981; Crank, 1993; Shen, 1977] y el modelo de Langmuir [Crank, 1993; Shen, 1977].

El modelo de Fick, considera que el agua se distribuye homogéneamente por el material, quedando íntimamente unida a él. Si una de las superficies plana de un polímero está expuesta a un entorno fluido, el cambio en la concentración ( $C$ ) de una sustancia difundiendo como una función del tiempo ( $t$ ) y la posición ( $x$ ) viene dado por la segunda Ley de Fick [Ecuación 1.1.] [Fick, 1959; Boniau, 1981], donde  $D$  es el coeficiente de difusión:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

**Ecuación 1.1.- Segunda ley de Fick**

Si la concentración inicial del fluido en el polímero es cero e instantáneamente después de la capa del polímero ha sido sumergida en un baño “infinito” del fluido las dos superficies de la película ( $X=L$  y  $X=-L$ ) se estabilizan a una concentración de fluido  $C_s$ , la concentración de dicho fluido en cualquier posición de la película de espesor ( $l$ ) en cualquier momento viene dada por la Ecuación 1.2

$$\frac{C}{C_s} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left[-D(2n+1)^2 \cdot \pi^2 t / l^2\right] \cos \frac{(2n+1)\pi x}{l}$$

**Ecuación 1.2.- Concentración en función de la posición**

La masa de agua absorbida se obtiene integrando la ecuación anterior, a lo largo del espesor de película [Boniau, 1981; Crank, 1993], donde  $\Delta m_{rel}$  es la ganancia de peso de agua cuando se ha alcanzado el equilibrio de saturación:

$$\Delta m_{rel} = \Delta m_{eq} \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad t \geq \frac{0.05h^2}{D}$$

**Ecuación 1.3.- Variación de masa en función del tiempo de inmersión para tiempos cortos (lineal)**

$$\Delta m_{rel} = \Delta m_{eq} \left(1 - \frac{8}{\pi^2}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{Dt}{h^2} \pi^2 (2n+1)^2\right) \quad t > \frac{0.05h^2}{D}$$

**Ecuación 1.4.- Variación de masa en función del tiempo de inmersión**

El modelo de difusión de dos fases de Langmuir, considera que existe una fase libre, donde está permitida la difusión del agua por la matriz, y otra fase atrapada, provocado fundamentalmente por la formación de enlaces de hidrógeno, donde  $\Delta W$  y  $\Delta W^\infty$  es el porcentaje en peso de agua absorbida a un tiempo  $t$  y en el equilibrio, respectivamente,  $D$  es el coeficiente de difusión y  $h$  es el espesor de la muestra,  $\alpha$  y  $\beta$

son los coeficientes característicos de cada tipo de muestra [Carter, 1978; Gurtin, 1978].

$$\Delta W = 1 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} \exp(-\alpha \cdot t) - \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{Dt}{h^2} \pi^2 (2n+1)^2\right]$$

**Ecuación 1.5.- Ecuación de Langmuir**

Para el estudio del fenómeno de absorción de agua en la resina epoxi, es necesario conocer los detalles moleculares del proceso de transporte estudiando los efectos combinados de la presencia de nanoporos y las interacciones específicas entre la resina epoxi, y sus componentes, y las moléculas de agua absorbidas.

Normalmente el proceso absorción de agua en sistemas epoxi se monitoriza mediante:

- a) **Método gravimétrico**: midiendo la ganancia de masa a temperatura constante como una función del tiempo [Shanahan; 1993].
- b) **Espectroscopía Infrarroja**: Se emplea el rango medio o cercano. En el segundo caso, se monitoriza la banda correspondiente al H<sub>2</sub>O centrada a 5210 cm<sup>-1</sup> en función del tiempo [Musto, 2000; Cabanelas, 2001].
- c) **Técnicas dieléctricas**: mide los cambios en la permitividad del medio. En condiciones isotermas, el aumento en la permitividad observada durante la difusión de agua, es proporcional al número de dipolos de agua presentes en el sistema [González Benito, 2003].

Estos métodos proporcionan una información global del proceso de absorción del agua en el material por lo que no son útiles cuando se requiere la determinación de la absorción de agua en sitios específicos como interfases en sistemas multicomponentes o en materiales compuestos.

La técnica de fluorescencia permite monitorizar los procesos de envejecimiento “in situ” de una forma sencilla, simplemente incorporando en el sistema una molécula fluorescente (cromóforo), y además a concentraciones muy bajas debido a la alta sensibilidad de esta técnica. Las interacciones que tienen lugar entre el cromóforo y el microentorno que le rodea hace posible monitorizar procesos de envejecimiento. El

cromóforo puede introducirse en el sistema simplemente dispersándolo o anclándolo a cualquiera de los componentes de la resina. Es preferible esta segunda opción puesto que de esta forma el cromóforo estará perfectamente localizado en una zona.

En este trabajo, se llevará a cabo un estudio de la absorción de agua en materiales de naturaleza epoxídica, tanto modificados como sin modificar, mediante métodos gravimétricos, espectroscopía infrarroja, y espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario, teniendo en cuenta la influencia de los endurecedores empleados en el comportamiento de dichos materiales a estudiar.

### **1.6.– OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO**

El Objetivo principal de este trabajo, es el estudio de absorción de agua de nuevas formulaciones basadas en resinas epoxídicas tipo digliciléter de bisfenol A (DGEBA) y su derivado hidrogenado (HDGEBA).

En particular, en el presente proyecto, se ha monitorizado el proceso de absorción de agua de varios sistemas multifásicos basados en resinas epoxi. Para ello se ha utilizado dos técnicas convencionales, espectroscopía infrarroja y gravimetría y una tercera, espectroscopía de fluorescencia empleando cloruro de dansilo como marcador fluorescente, unido covalentemente al endurecedor.

Se ha estudiado el efecto que produce el empleo como endurecedor de un poliaminoorganosiloxano, PAMS, en la absorción de agua, en dos resinas epoxi de diferente naturaleza DGEBA y HDGEBA. Además se ha estudiado el efecto que produce la introducción de un tercer componente como polimetacrilato de metilo o polibutadieno en las formulaciones. Para fines comparativos se ha utilizado como sistema de referencia DGEBA con mXDA.

## **Materiales y métodos**



## **2.- MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1.- MATERIALES EMPLEADOS**

En este proyecto se han utilizado dos resinas epoxi, diglicidiléter del bisfenol A (DGEBA) y su derivado hidrogenado (HDGEBA). Como agente de curado se ha utilizado un poliaminosiloxano reactivo, concretamente poli(3-aminopropilmetilsiloxano) (PAMS). Este endurecedor ha sido sintetizado en el laboratorio por hidrólisis y condensación del monómero 3-aminopropilmetildietoxi silano [Cabanelas, 2000]. Como sistema modelo se ha empleado metaxilendiamina (mXDA). Se han utilizado dos tipos de modificadores, un polímero termoplástico polimetacrilato de metilo (PMMA) y un elastómero, polibutadieno con grupos hidroxilo terminales (HTPB).

A continuación se presentan las características y estructuras moleculares de cada uno de los componentes empleados para la preparación de las probetas utilizadas en los ensayos experimentales.

- **Diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA)**

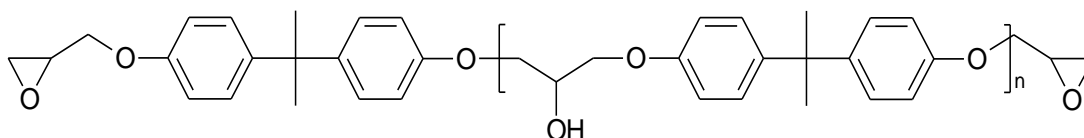
Peso equivalente (gr/eq)= 174

Peso molecular (g/mol) =  $348 \pm 7$

Fabricante: Aldrich

Viscosidad (25°C, mPa·s) = 3200

Grado de polimerización:  $0,134 \pm 0,003$



***Figura 2.1.- Estructura molecular de DGEBA***

- **Diglicidiléter de bisfenol A hidrogenado (HDGEBA)**

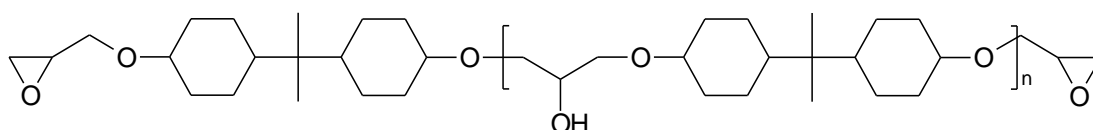
Peso equivalente (gr/eq)= 210

Peso molecular (g/mol) =  $411 \pm 15$

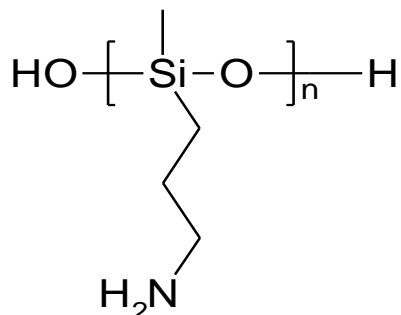
Fabricante: CVC Specialty Chemicals (USA)

Viscosidad (25°C, mPa·s) = 1300

Grado de polimerización:  $0,196 \pm 0,006$



191,34g/mol, punto de ebullición: 85°C a 8mmHg, pureza: 97%) suministrado por ABCR. El monómero se purificó por destilación a vacío.



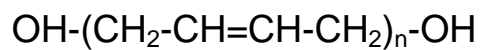
**Figura 2.4.- Estructura química PAMS**

- **Polibutadieno terminado en hidroxilo (HTPB)**

Peso molecular (g/mol): 1350

Contenido en OH (mEq/g): 1,2

Fabricante: Polysciences (U.S.A.)



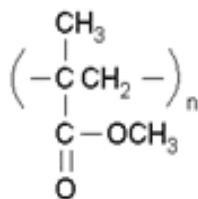
**Figura 2.5.- Fórmula general HTPB**

- **PMMA**

Peso molecular (g/mol): 75000

Peso equivalente: 100

Fabricante: Polysciences (U.S.A.).



**Figura 2.6.- Fórmula general PMMA**

A continuación se muestra una tabla resumen de todas las propiedades presentadas anteriormente.

**Tabla 2.1.- Resumen de los reactivos empleados**

Propiedades	DGEBA	HDGEBA	PAMS	mXDA	HTPB	PMMA
Peso molecular (g/mol)	348	411	191.34	138	1350	75000
Peso equivalente (gr/eq)	174	210	58.7	34.05	-	-
Fabricante	Aldrich	CVC	Sintetizado	Aldrich	Aldrich	Polysciences

## **2.2.- INSTRUMENTACIÓN Y MÉTODOS OPERATIVOS**

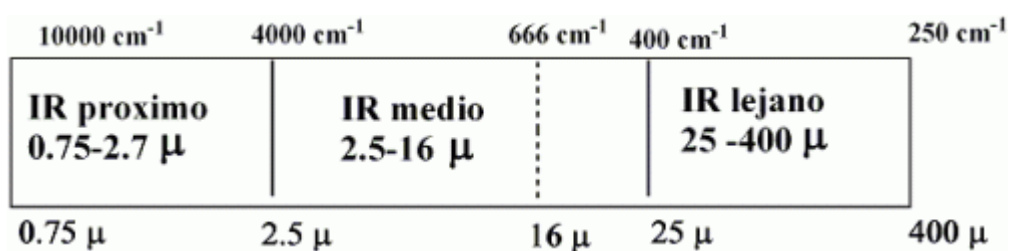
### **2.2.1.- Espectroscopía infrarroja**

#### **2.2.1.1.- Fundamentos**

La espectroscopía infrarroja es una técnica que se puede emplear tanto con fines cualitativos como cuantitativos, puesto que cada molécula presenta un espectro característico que refleja los distintos grupos funcionales presentes en su estructura y además la intensidad de las bandas está relacionada con la concentración .

Tanto desde el punto de vista instrumental como de sus aplicaciones es conveniente dividir la región infrarroja en tres regiones:

- Infrarrojo cercano (NIR): desde  $10000\text{cm}^{-1}$  hasta  $4000\text{ cm}^{-1}$
- Infrarrojo medio (MIR): desde  $4000\text{cm}^{-1}$  hasta  $400\text{ cm}^{-1}$
- Infrarrojo lejano (FIR): desde  $400\text{cm}^{-1}$  hasta  $250\text{ cm}^{-1}$



**Figura 2.7.- División de la región infrarroja.**

Se puede hacer una aproximación al considerar que algunas de estas vibraciones están vinculadas a las vibraciones de los enlaces individuales (vibraciones localizadas), mientras que otras pueden considerarse como vibraciones asociadas a los modos de vibrar de la molécula como un conjunto. Estas vibraciones localizadas pueden ser clasificadas de la siguiente manera:

**1. De Tensión** se modifica la longitud del enlace también llamados vibraciones de alargamiento y elongación:

- Simple
- Complejo
- Simétrico
- Asimétrico

**2. De flexión** modificaciones en el ángulo de enlace. Pueden ser en el plano o fuera del plano

- En el plano
  - Flexión de tijera
  - Balanceo
- Fuera del plano
  - Abanico
  - Vibraciones de torsión

Las vibraciones de tensión simple son las más características y predecibles, abarcan la zona de  $4000$  a  $1400\text{cm}^{-1}$ , siendo la zona que proporciona más información sobre la estructura de la molécula. Algunas vibraciones de tensión y las vibraciones de flexión entre otras, presentan bandas de absorción en la región del espectro entre  $1400$  y  $600\text{cm}^{-1}$ , que constituye la zona del espectro infrarrojo donde se presentan las vibraciones complejas y es la zona que se conoce como región de huella dactilar del espectro.

Si los enlaces de las moléculas se tensionan en fase entre sí, se da la tensión simétrica, si por el contrario, lo hacen fuera de la fase, entonces la tensión es antisimétrica. En el caso en el que pueda variar la vibración de flexión, el movimiento será similar al de las tijeras.

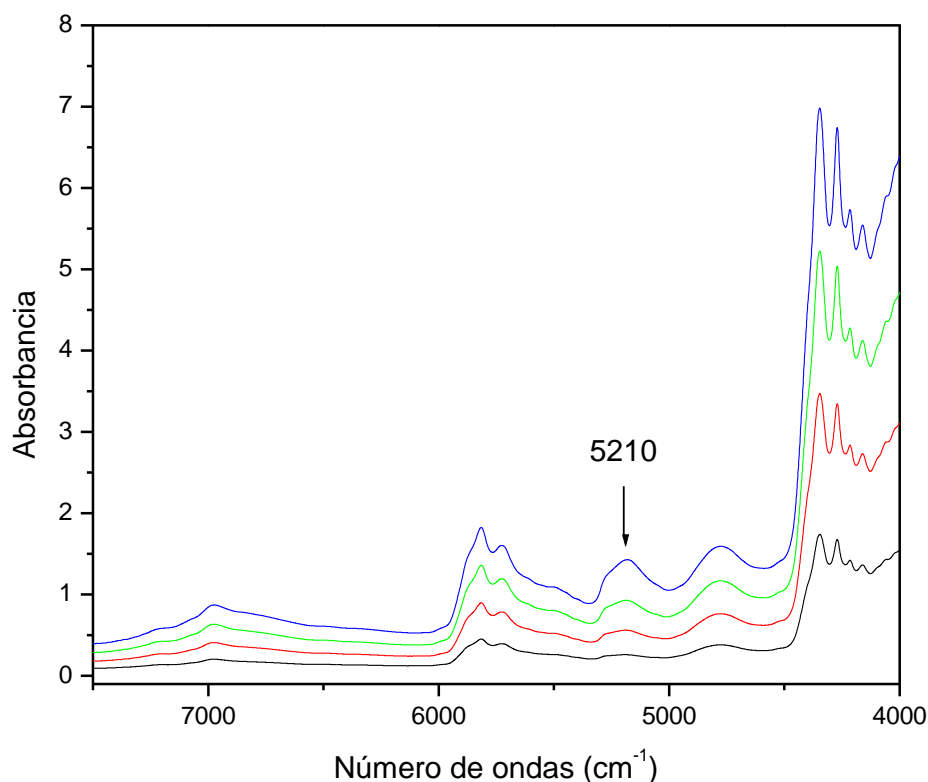
La gran mayoría de las aplicaciones analíticas clásicas de la espectroscopía infrarroja se basan en el empleo del infrarrojo medio [Mijovic, 1996; Poisson, 1996], región en la que se observan las vibraciones características de los distintos grupos funcionales. En la región cercana del espectro infrarrojo se observan sobretonos y bandas de combinación de las vibraciones más intensas simplificándose así el espectro, puesto que suele presentar menos bandas, y se evita el solapamiento entre ellas [Paz-Abuin, 1997]. Esta región se emplea fundamentalmente para análisis cuantitativo [Poisson, 1996; Lachenal, 1996].

#### **2.2.1.2.- Seguimiento de procesos de envejecimiento de resinas epoxi por FTIR**

Se ha utilizado la técnica de espectroscopia infrarroja para el estudio de procesos de envejecimiento de una serie de formulaciones epoxídicas basadas en HDGEBA curadas con PAMS y modificadas con PMMA y HTPB, provocados por la absorción de agua. Como ya se indicó en el capítulo de Introducción, aunque las resinas epoxi poseen excelentes propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas, presentan una limitación importante y es su gran sensibilidad al agua, debido a su gran capacidad de absorción de agua causando una pérdida importante de propiedades mecánicas. Por tanto la monitorización de este proceso es de suma importancia en el sector industrial, así como diseñar nuevos procesos de monitorización “in situ”.

El equipo utilizado para este estudio, fue un espectrómetro PERKIN ELMER SPECTRUM GX FT-IR System. Los espectros se registraron en el intervalo de  $7500\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $8\text{ cm}^{-1}$ . Se acumularon 8 barridos por espectro.

En la siguiente figura, podemos observar, a modo de ejemplo una serie de espectros correspondientes a la resina epoxi (matriz polimérica) en función del tiempo de inmersión. Podemos ver, como la absorbancia de la banda asociada al agua centrada a  $5210\text{ cm}^{-1}$  aumenta con el tiempo de inmersión.



**Figura 2.8.- Espectros FTIR correspondientes a la muestra HP en función del tiempo de inmersión.**

El avance del proceso de difusión y absorción del agua en cada instante, se obtuvo a partir de la integración del área del agua (centrada a  $5210\text{ cm}^{-1}$ ) [Musto, 2002; Musto, 2005], tomando como banda de referencia en el caso del DGEBA la banda de combinación de dos modos de vibración de tensión (CH y C=C) del anillo aromático, que aparecen centrada a  $4623\text{ cm}^{-1}$ , y en el HDGEBA la correspondiente a una banda de combinación de CH y  $\text{CH}_2$  (centrada a  $4271\text{ cm}^{-1}$ ). Esta banda se empleó para minimizar los efectos debidos al cambio de índice de refracción, al hinchamiento, y al cambio de volumen que se produce en la muestra como consecuencia de la absorción de agua.

## **2.2.2.- Espectroscopía de Fluorescencia**

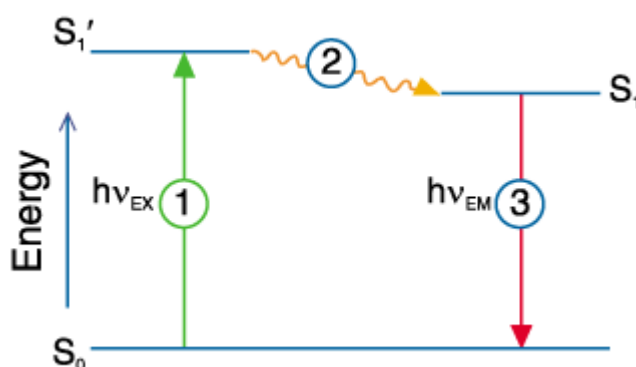
### **2.2.2.1.- Fundamentos**

La fluorescencia es un fenómeno de luminiscencia que tiene lugar por una absorción de fotones en la que la transición electrónica no implica cambio de spin del electrón. Esta absorción de radiación lleva a la molécula a un estado denominado de

excitación. Si la excitación absorbida es visible o ultravioleta, la excitación es electrónica.

Después de la excitación, y debido a que este lleva a la molécula a una situación inestable desde el punto de vista energético, la especie puede desprender su energía adicional de muchas maneras, siendo una de ellas en forma de luz desde el estado al cual se excitó en un inicio. A esta manera de desprendimiento de energía en forma de luz es a la que se le denomina fenómeno de fluorescencia (etapa 3, ilustrada en la Figura 2.9). Este fenómeno puede darse en sistemas químicos, tanto en estados líquidos como gaseosos [Lakowiz, 1999].

Algunos de los mecanismos de relajación para moléculas fotoluminiscentes en estado excitado se recogen en el diagrama de Jablonski.



**Figura 2.9.-** Diagrama de Jablonski.

Cuando las moléculas fluorescentes absorben luz (1) (normalmente UV-Vis) alcanzan el estado excitado. La absorción de luz es un fenómeno muy rápido, del orden de  $10^{-15}$  s. Inmediatamente después las moléculas normalmente relajan a niveles vibracionales más bajos del estado electrónico excitado (2). La naturaleza del estado excitado electrónico es demasiado peculiar, en comparación con el estado fundamental, y un amplio conjunto de fenómenos y procesos pueden ocurrir antes de que la molécula excitada se relaje al estado fundamental, bien por emisión de fluorescencia (radiativa) o por desactivación no radiativa.



### **2.2.2.2.- Procesos de envejecimiento seguidos por Fluorescencia**

Durante las dos últimas décadas se ha demostrado el interés técnico y la viabilidad del empleo de metodologías con moléculas fluorescentes para la monitorización de procesos de curado y envejecimiento físico y químico [Noel, 1986; Wang, 1996; Serrano, 1996; Sung, 1993].

El objetivo de la utilización de esta técnica para materiales se basa principalmente en:

1. **Desarrollo de métodos no invasivos para monitorizar procesos de polimerización in-situ:** basados en medidas de fluorescencia de sondas o marcadores moleculares estables, física o químicamente insertadas en el sistema de curado a muy baja concentración.
2. **Desarrollo de un método no-destructivo para monitorizar procesos de envejecimiento:** basados en medidas de fluorescencia de sondas y marcadores sensibles al entorno

Esta metodología simple basada en la emisión de Fluorescencia y en particular en el uso de moléculas fluorescentes como sensores moleculares de los múltiples efectos implicados durante el curado y envejecimiento de adhesivos y materiales compuestos, se ha empleado en este trabajo para el estudio de absorción de agua. La escala de tiempos relativamente larga de la fluorescencia ( $10^{-9}$  s) permite tiempo de sobra para que las moléculas de disolvente, que se encuentran alrededor del cromóforo, se oriente alrededor del dipolo del estado excitado, el cual disminuye su energía desplazando su emisión a longitudes de onda más largas. Este proceso se denomina relajación espectral.

Al tipo de moléculas fluorescentes sensibles a la relajación espectral, se le denominan sondas solvatocrómicas. La primera respuesta de una sonda solvatocrómica durante el proceso de absorción de agua, es un desplazamiento hacia el rojo (mayores longitudes de onda). El grado de desplazamiento, podría depender de dos factores: del grado de inmovilización de la sonda en la red y de la sensibilidad de la sonda hacia la polaridad del disolvente.

El solvatochromismo es la respuesta en el espectro de emisión de una molécula cuando hay cambios en la polaridad del medio, por tanto utilizando una sonda solvatocrómica podremos seguir el proceso de adsorción de agua en un sistema epoxi.

La ventaja de la técnica de fluorescencia respecto a la de espectroscopia infrarroja, es que la información que se obtiene es a nivel local, mientras que a partir de la técnica de infrarrojo es de todo el volumen de la muestra e incluso, localizando la sonda en lugares específicos, se puede estudiar la adsorción de agua, u otro fenómenos de envejecimiento, en regiones difíciles de caracterizar por otras técnicas como interfaces de sistemas multicomponentes o regiones de acoplamiento de materiales compuestos.

El equipo utilizado para este estudio, es un espectrofluorímetro M300 MONOCHROMATOR EDINBURGH ANALYTICAL INSTRUMENTS Emission Monocromator N°1, que nos permite realizar un análisis de fluorescencia en la zona UV y la visible. Las condiciones de medida empleadas para medir el espectro de emisión son:

Longitud de onda de excitación:  $\lambda_{exc}$ = 350 nm

Intervalo de barrido: 355nm - 600nm

Número de barridos: 2

Tiempo de adquisición (Dwell time): 0.1 s.

### **2.2.2.3.- Sondas y marcadores fluorescentes**

Una sonda fluorescente, es una especie luminiscente (fluoróforo) que se encuentra dispersa físicamente en un medio macrocópicamente homogéneo y cuya emisión de luz proporciona información de las interacciones generales y específicas que sufre con el entorno local en que se encuentra inmersa. Por otro lado, el término marcador, se utiliza para designar aquellos cromóforos con grupos funcionales adecuados para reaccionar químicamente con otro grupo funcional del sistema anfitrión, y que por tanto, pasa a formar parte de la propia estructura de dicho sistema en que se encuentra, proporcionando también información del entorno local en que se haya anclado.

Algunas moléculas fluorescentes, como los derivados del dansilo, muestran apreciables cambios en su banda de emisión fluorescente en función de la polaridad y/o

rigidez de su entorno [Lakowiz, 1999]. De este modo, si moléculas de dansilo son agregadas a la región de unión de los materiales compuestos, su respuesta fluorescente puede ser empleada para analizar la interfase a nivel molecular.

### **a) Parámetros fotofísicos**

Los parámetros más utilizados de forma habitual para el estudio fotofísico de sondas y marcadores son:

- La longitud de onda de emisión del máximo de intensidad de una banda ( $\lambda_{\text{máx}}$ )
- el rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\psi$ ), expresado generalmente como intensidad de fluorescencia
- tiempo de vida ( $\tau_F$ )
- la polarización ( $\rho$ ) de la fluorescencia
- la anchura a media altura, que es la anchura de la banda de emisión a la mitad de la altura máxima
- la intensidad integrada ( $I_{\text{int}}$ ) definida como el área bajo el espectro [5]

$$\langle I_{\text{int}} \rangle = \int I(\nu) d\nu \quad [5]$$

- el promedio en la energía de la banda de emisión y que corresponde al primer momento de la banda de fluorescencia considerada como una distribución de energías.[6]

$$\langle \nu \rangle = \frac{\sum I(\nu_i) \nu_i}{\sum I(\nu_i)} \quad [6]$$

Siendo la intensidad integrada y el promedio de la energía de la banda de emisión, será este último el que emplearemos en el presente estudio pues nos informa de forma directa de los cambios más inmediatos del marcador fluorescente, con independencia de la colocación de la muestra a la hora de medir. El control de este

factor sí será importante al trabajar con la intensidad integrada (por ejemplo, si en el paso óptico colocamos una parte del material con más fibras tendremos más intensidad de fluorescencia).

## **Parte Experimental**

### **3. -PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1.- PREPARACIÓN DE MUESTRAS**

Se prepararon probetas de los distintos materiales a estudiar, que se pueden dividir en 4 grupos:

**a) Materiales de referencia:** Se prepararon probetas de las dos resinas epoxi (DGEBA y HDGEBA) curadas con una amina alifática convencional: metaxilendiamina (mXDA).

**b) Materiales sin modificar:** DGEBA y HDGEBA curados con PAMS. Para los estudios por fluorescencia se empleó PAMS marcado con cloruro de dansilo.

**c) Materiales modificados con polibutadieno terminado en grupos hidroxilo (HTPB):** Se prepararon probetas de HDGEBA/PAMS modificadas con 5%, 10% y 15% de HTPB.

**d) Materiales modificados con polimetacrilato de metilo (PMMA):** Se prepararon probetas de HDGEBA/PAMS modificadas con 2% y 5% de PMMA. La probeta con 5% de PMMA no se analizó puesto que debido a la alta viscosidad de la mezcla inicial presentaba un gran número de burbujas.

A continuación, se muestra una tabla con el código que se va a emplear para cada una de las muestras preparadas para el proyecto:

**Tabla 3.1.- Nomenclatura de las muestras.**

<b>Muestra</b>	<b>Resina epoxi (polímero termoestable)</b>	<b>Amina (agente de curado)</b>	<b>Modificador</b>
DM	DGEBA	mXDA	-
HM	HDGEBA	mXDA	-
HP	HDGEBA	PAMS	-
DP	DGEBA	PAMS	-
5HTPB	HDGEBA	PAMS	(5% HTPB)
10HTPB	HDGEBA	PAMS	(10% HTPB)
15HTPB	HDGEBA	PAMS	(15% HTPB)
2PMMA	HDGEBA	PAMS	(2% PMMA)
5PMMA	HDGEBA	PAMS	(5% PMMA)

#### ❖ Preparación de mezclas precursoras

Para la preparación de probetas de HDGEBA modificado con HTPB y PMMA se prepararon previamente disoluciones de los modificadores en el componente epoxídico.

Las mezclas HDGEBA/HTPB se prepararon por agitación a 40°C durante 30 minutos. Se prepararon 3 composiciones: 5, 10 y 15% en peso. Las mezclas obtenidas son completamente homogéneas y transparentes.

Las mezclas HDGEBA/PMMA (2% y 5% en peso) se prepararon por agitación a 90°C durante 24 horas. Al igual que en el caso anterior, las mezclas son homogéneas y transparentes.

Antes de su utilización, las mezclas se desgasificaron a vacío durante 30 minutos y se almacenaron a temperatura ambiente.

### ❖ Preparación de mezclas reactivas y protocolo de curado

Se prepararon mezclas estequiométricas tanto de HDGEBA modificado con HTPB y PMMA como de las resinas (DGEBA y HDGEBA) sin modificar con los agentes de curado (mXDA y PAMS). En la Tabla 3.3. se muestra un resumen de la composición de las mezclas preparadas.

**Tabla 3.2.- Datos para la preparación de las muestras**

<b>Resina</b>	<b>Endurecedor</b>	<b>Equiv (e/a) <sup>a</sup></b>	<b>Modificador</b>	<b>T curado 90(°C)</b>	<b>T de post-curado 120(°C)</b>
<b>DGEBA</b> 2.5 g	<b>mXDA</b> 0.5g	1	-	1h	2h
<b>DGEBA</b> 2.5 g	<b>PAMS</b> 0.763 g	1	-	1h	2h
<b>HDGEBA</b> 2.5 g	<b>mXDA</b> 0.41 g	1	-	1h	2h
<b>HDGEBA</b> 2.5 g	<b>PAMS</b> 0.69 g	1	-	1h	2h
<b>HDGEBA</b> 4.75 g	<b>PAMS</b> 1.33 g	1	<b>HTPB 5 %</b> 0.25g	1h	2h
<b>HDGEBA</b> 4.50 g	<b>PAMS</b> 1.257 g	1	<b>HTPB 10 %</b> 0.50g	1h	2h
<b>HDGEBA</b> 4.25 g	<b>PAMS</b> 1.187 g	1	<b>HTPB 15 %</b> 0.75g	1h	2h

<sup>a</sup> Equiv (e/a). Relación de equivalente entre los grupos epoxi de la resina y grupos amina del endurecedor.

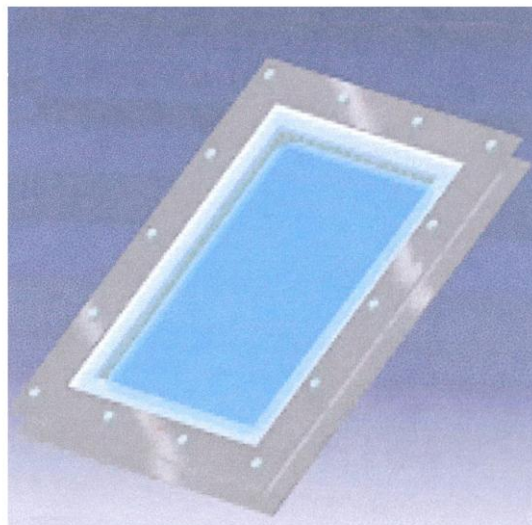
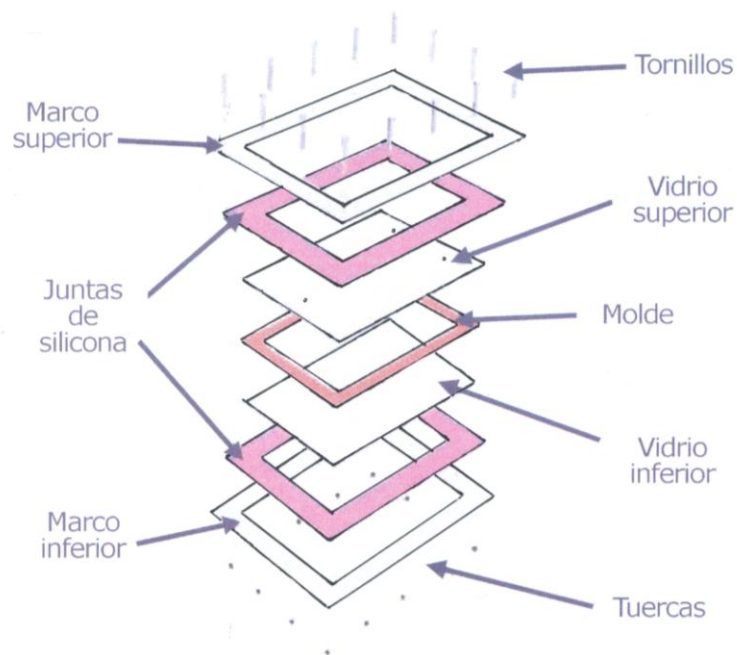
Las mezclas se agitaron mecánicamente a temperatura ambiente durante 2 minutos y se desgasificaron a vacío durante 5 minutos aproximadamente. Posteriormente, la mezcla se introdujo en un molde de la geometría adecuada para llevar a cabo el curado.

En todos los sistemas el curado se llevó a cabo a 90°C en estufa durante 1 hora. Las muestras se postcuraron a 120°C durante dos horas para asegurar que el sistema alcanzase conversión total.



### **3.2.- DISEÑO DEL MOLDE**

El molde está compuesto por dos vidrios con un separador de teflón de 1mm de espesor, en el que previamente se han recortado las dimensiones de las probetas (35mm x40 mm). Este montaje se sujeta con dos marcos metálicos atravesados por tornillos que impiden el desplazamiento tanto de los vidrios como del separador, como se indica en la Figura 3.1.



**Figura 3.1.- Esquema del molde empleado para la preparación de cada muestra.**

Para evitar que la muestra quede adherida al molde, los vidrios se trataron previamente con un agente desmoldeante (Frekote NC44 de Loctite), teniendo especial cuidado con el punto de introducción de la muestra.

La mezcla reactiva se introdujo, en el molde con una jeringuilla de plástico con cuidado para evitar la formación de burbujas. Una vez rellena la cavidad del molde, se sellan los orificios de entrada y salida. El molde se introdujo en la estufa, previamente termostatizada a 90°C, en posición horizontal.

Una vez curada y postcurada la muestra, se deja enfriar el molde y se extrae la probeta. Se lijaron los bordes y se midieron las dimensiones de la probeta, estas se resumen en la Tabla 3.3.

***Tabla 3.3.- Dimensiones iniciales de las probetas.***

<b>Muestra</b>	<b>espesor (mm)</b>	<b>alto (mm)</b>	<b>ancho (mm)</b>	<b>Masa (gr)</b>
DM	1,06	40,958	30,45	1,5234
DP	1,014	40,248	29,315	1,4788
HM	1,06	40,584	29,982	1,4088
HP	1,06	39,998	29,752	1,3931
5HTPB	1,06	40,302	29,816	1,3958
10HTPB	1,07	40,18	29,462	1,402
15HTPB	1,025	39,73	29,778	1,6138
2PMMA	1,08	40,352	29,95	1,4469
5PMMA	1,029	40,116	29,318	1,5643

### **3.3.- MONITORIZACIÓN DEL PROCESO DE ABSORCIÓN DEL AGUA**

Las probetas, previamente pesadas se introducirán en unos botes llenos de agua destilada y éstos en un baño termostático a 50°C.

La absorción de agua se monitorizó empleando tres técnicas experimentales:

- Gravimetría
- Espectroscopía FTIR en el rango cercano (FTnIR)
- Fluorescencia en estado estacionario

Se realizaron dos series de experimentos. En primer lugar se monitorizó la absorción de agua en todos los materiales preparados mediante gravimetría e infrarrojo. Posteriormente se monitorizó el proceso mediante gravimetría y fluorescencia para las muestras DGEBA/PAMS y HDGEBA/PAMS. En las probetas preparadas para esta segunda serie el polisiloxano se marcó con una molécula fluorescente (cloruro de dansilo).

En ambos casos se tomaron medidas de gravimetría e infrarrojo o fluorescencia en función del tiempo de inmersión de la muestra en agua. Las primeras medidas fueron tomadas a intervalos de tiempo relativamente pequeños puesto que el proceso de difusión se espera que sea relativamente rápido al principio. A tiempos más largos, las medidas se tomaron a intervalos mayores, puesto que el proceso es más lento.

A continuación se describe el protocolo experimental de medida para cada una de las técnicas empleadas.

#### ❖ **Gravimetría**

Las medidas gravimétricas se realizaron sacando la muestra del baño de agua y secándola con papel absorbente para eliminar el agua de la superficie de la muestra. A continuación, se pesó en una balanza analítica con una precisión en la medida de la masa de  $\pm 0,0001$  g. Cuando se estabiliza la medida se toma el valor de peso de la muestra. En todos los casos, la gravimetría es la primera medida que se hace en la muestra.

#### ❖ **Espectroscopía FTIR en el rango cercano (FTnIR)**

Se llevó a cabo a continuación de la medida gravimétrica. Para realizar la misma, se fijaron las siguientes condiciones:

Equipo: Espectrómetro PERKIN ELMER SPECTRUM GX FT-IR

Resolución:  $8\text{ cm}^{-1}$

Número de Scans = 8

Intervalo de barrido comprendido:  $7500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

Espectro de fondo: cavidad de medida vacía

En estas condiciones la relación señal/ruido es buena y el tiempo de medida no es excesivamente largo, ya que es conveniente que la muestra pase el menor tiempo posible fuera del agua.

❖ **Fluorescencia en estado estacionario**

Puesto que los componentes de la resina no poseen fluorescencia intrínseca, para las medidas de fluorescencia es necesario añadir al sistema un cromóforo fluorescente. En este trabajo se ha utilizado cloruro de dansilo anclado covalentemente al PAMS. El cloruro de dansilo reacciona fácilmente con los grupos amino del PAMS. El procedimiento fue el siguiente:

Se disuelve directamente el cloruro de dansilo en PAMS y se mantiene la mezcla en agitación durante 1 h a 60 °C. Después de este tiempo todo el cloruro de dansilo reacciona completamente. La concentración final de dansilo en el PAMS fue de  $10^{-4}$  mol/kg de PAMS.

Las medidas de fluorescencia se han realizado por excitación frontal con un ángulo de excitación de 30 ° en todos los casos.

Equipo: Espectrofluorímetro M300 MONOCHROMATOR EDINBURGH ANALYTICAL INSTRUMENTS Emission Monocromator N°1

Longitud de onda de excitación:  $\lambda_{exc}$ = 350 nm

Intervalo de barrido: 355nm - 600nm

Número de barridos: 2

Tiempo de adquisición (Dwell time): 0.1 s

## **Resultados y discusión**

## **4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Antes de proceder a exponer los resultados obtenidos en laboratorio se muestra el código utilizado para referirse a cada una de las muestras empleadas. Este código será válido a lo largo del desarrollo de todo este proyecto.

**Tabla 4.1.- Nomenclatura de las muestras**

<b><i>Código</i></b>	<b><i>Resina</i></b>	<b><i>Endurecedor</i></b>	<b><i>Modificador</i></b>
DP	DGEBA	PAMS	-
HP	HDGEBA	PAMS	-
DM	DGEBA	mXDA	-
HM	HDGEBA	mXDA	-
5HTPB	HDGEBA	PAMS	HTPB
10HTPB	HDGEBA	PAMS	HTPB
15HTPB	HDGEBA	PAMS	HTPB
2PMMA	HDGEBA	PAMS	PMMA

A continuación se muestran los resultados obtenidos por las técnicas utilizadas en este trabajo: gravimetría y espectroscopia infrarroja, finalizando con un estudio comparativo de los resultados obtenidos por ambas técnicas.

### **4.1.- ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO**

La gravimetría es el método por el cual vamos a determinar la ganancia de peso en función del tiempo. Para ello, vamos a utilizar la siguiente expresión:

$$\Delta m_{rel} = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100$$

**Ecuación 4.1.- Ecuación de ganancia de peso**

Donde  $m_0$  es la masa inicial de la muestra y  $m_t$  es la masa de la muestra después del tiempo de inmersión  $t$ . Teniendo en cuenta que el contenido inicial de agua

en la muestra es nulo, la variación de peso de la muestra coincide con el porcentaje de agua absorbido.

Podemos definir  $\Delta m_{rel}$ , como la ganancia de peso en el equilibrio, es decir, para tiempos de inmersión muy largos ( $t = \infty$ ).

Como ya se explicó en el primer capítulo, uno de los modelos que mejor define los procesos de difusión es la ley de Fick, en el cual la variación en peso de la muestra en función del tiempo de inmersión viene dada por [Xiao, 1998]:

$$\Delta m_{rel} = \Delta m_{eq} \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad t \geq \frac{0.05h^2}{D}$$

**Ecuación 4.2.-** Variación de masa en función del tiempo de inmersión para tiempos cortos (la función es lineal)

$$\Delta m_{rel} = \Delta m_{eq} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{Dt}{h^2} \pi^2 (2n+1)^2\right) \quad t > \frac{0.05h^2}{D}$$

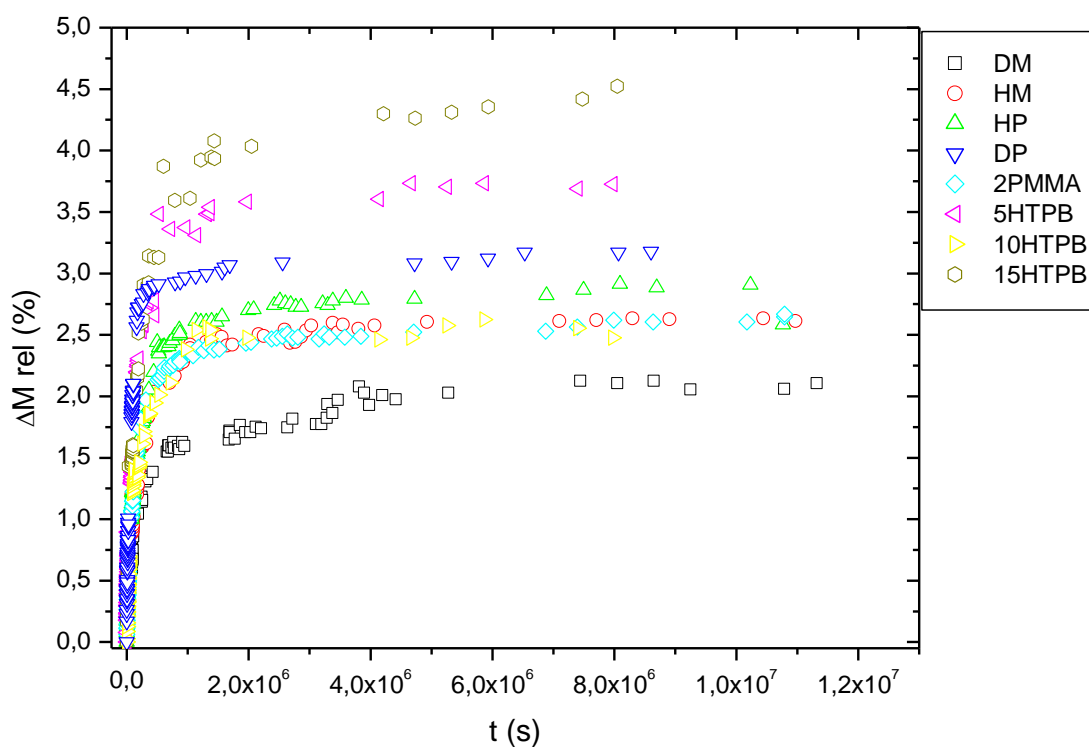
**Ecuación 4.3.-** Variación de masa en función del tiempo de inmersión

donde  $\Delta m_{rel}$  es la ganancia de peso de agua cuando se ha alcanzado el equilibrio de saturación, D es el coeficiente de difusión, y h es el espesor de la muestra.

En base a estas dos expresiones cabe esperar que inicialmente el aumento de la masa de la muestra sea muy rápido. Una vez superada esta primera fase se llega a un plató en el que se tiende asintóticamente a una estabilización del peso, hasta que prácticamente no varía, alcanzando en este punto el equilibrio. También se aprecia de las expresiones anteriores que a tiempos cortos la relación de  $\Delta m_{rel}$  con el tiempo es función de raíz de t, mientras que a tiempos largos esta dependencia es lineal.

Con el objetivo de recopilar los resultados obtenidos, se ha representado la ganancia de peso de todas las muestras estudiadas frente al tiempo de inmersión en segundos en diferentes gráficos.

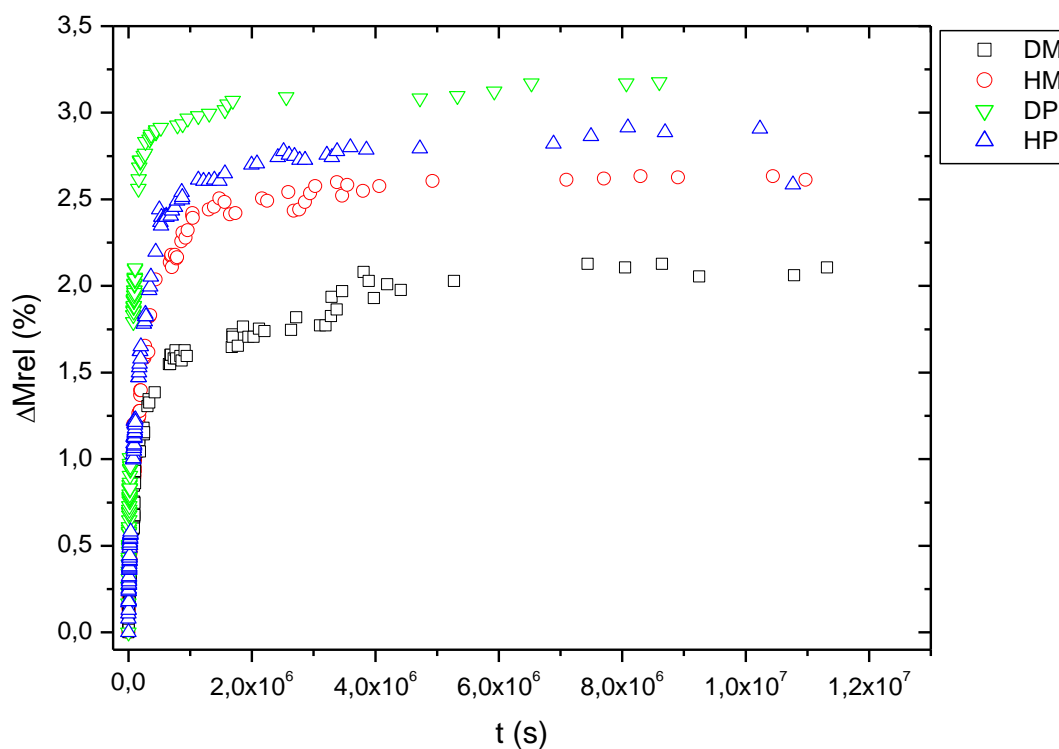
En la gráfica 4.1 aparecen representados los datos obtenidos para todas las muestras estudiadas de forma conjunta, y en las sucesivas gráficas se agrupan los datos de diferentes probetas relacionadas entre sí por estar constituidas por el mismo endurecedor y/o modificador.



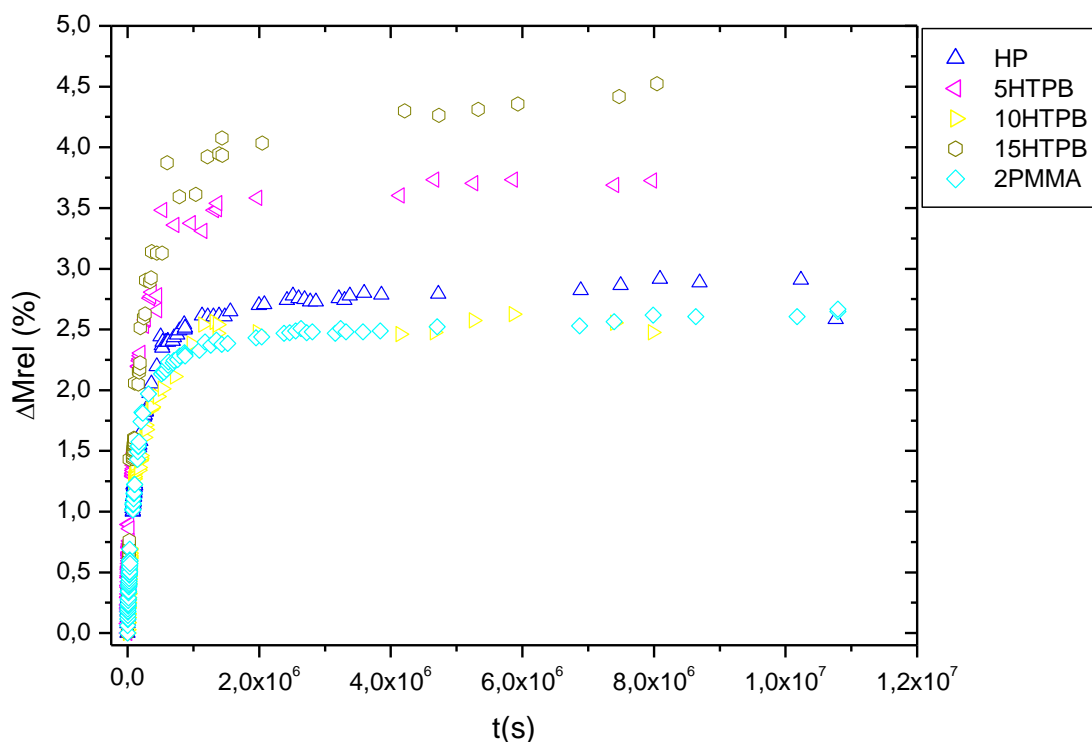
**Figura 4.1.-** Representación de la ganancia relativa de la masa  $\Delta m_{rel}$  (%) en función del tiempo de inmersión ( $t$ ), para todas las probetas.



En la Figura 4.2., podemos ver 4 muestras en las que hay una variación en la composición, tanto en la resina (DGEBA o HDGEBA) como en el endurecedor (mXDA, PAMS) empleado. De forma general se observa un comportamiento similar en todas las muestras, aunque las muestras curadas con PAMS presentan una mayor cantidad de agua absorbida en el equilibrio.



**Figura 4.2.-** Representación de la ganancia relativa de la masa  $\Delta m_{rel}$  (%) en función del tiempo de inmersión ( $t$ ), para las probetas: DM, HM, DP y HP.



**Figura 4.3.-** Representación de la ganancia relativa de la masa  $\Delta m_{rel}$  (%) en función del tiempo de inmersión ( $t$ ), para las probetas: HP, 5HTPB, 10 HTPB, 15HTPB y 2PMMA.

En la figura 4.3, se puede observar la evolución de las probetas de HDGEBA modificadas con HTPB, con PMMA y sin modificar. La muestra modificada con un 2% de PMMA, es la que absorbe menor cantidad de agua, mientras que la de 15 HTPB, es la que más cantidad absorbe.

En primer lugar se presentan los resultados de las resinas DGEBA y HDGEBA curadas con PAMS y con mXDA y después los obtenidos con las resinas modificadas con HTPB y PMMA.

#### **4.1.1.- Resinas epoxi curadas con PAMS y mXDA**

##### **a) Coeficiente de difusión para tiempos de inmersión cortos**

Como se deduce de la ecuación 4.2, a tiempos cortos existe una relación lineal entre la variación de la masa relativa y la raíz cuadrada del tiempo de inmersión.

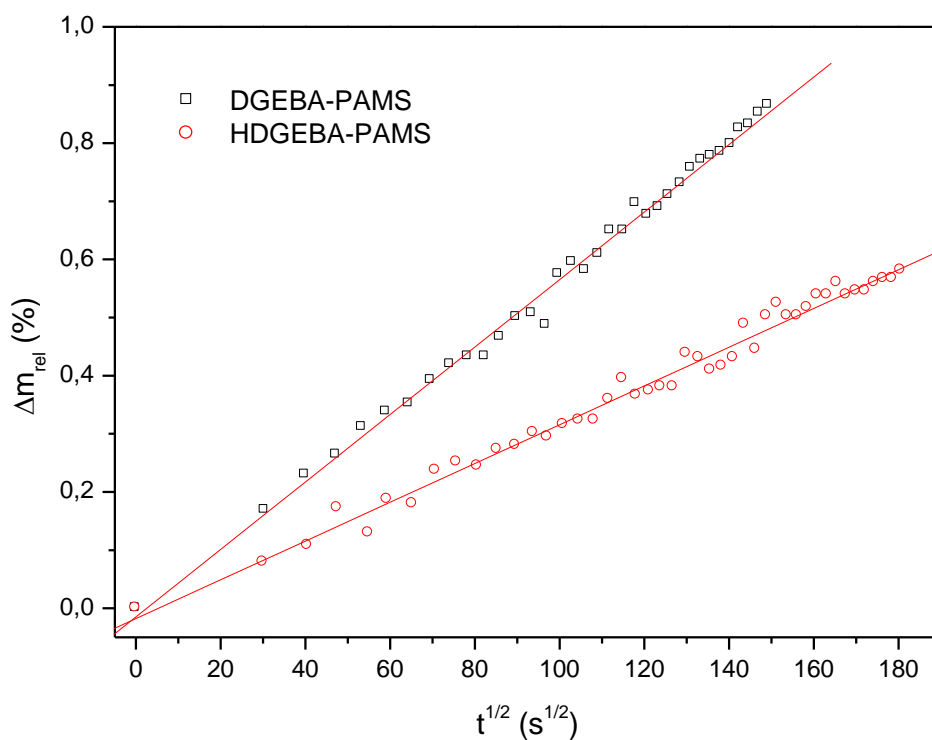
Realizando un ajuste entre ambas magnitudes podemos obtener un valor de referencia para el coeficiente de difusión  $D_0$ , el cual se empleará como punto de partida para los futuros ajustes a tiempos de inmersión largos.

$$D_0 = \pi * \left( \frac{b * h}{4 * \Delta m_{eq}} \right)^2$$

***Ecuación 4.4.- Coeficiente de difusión  $D_0$  a tiempos cortos***

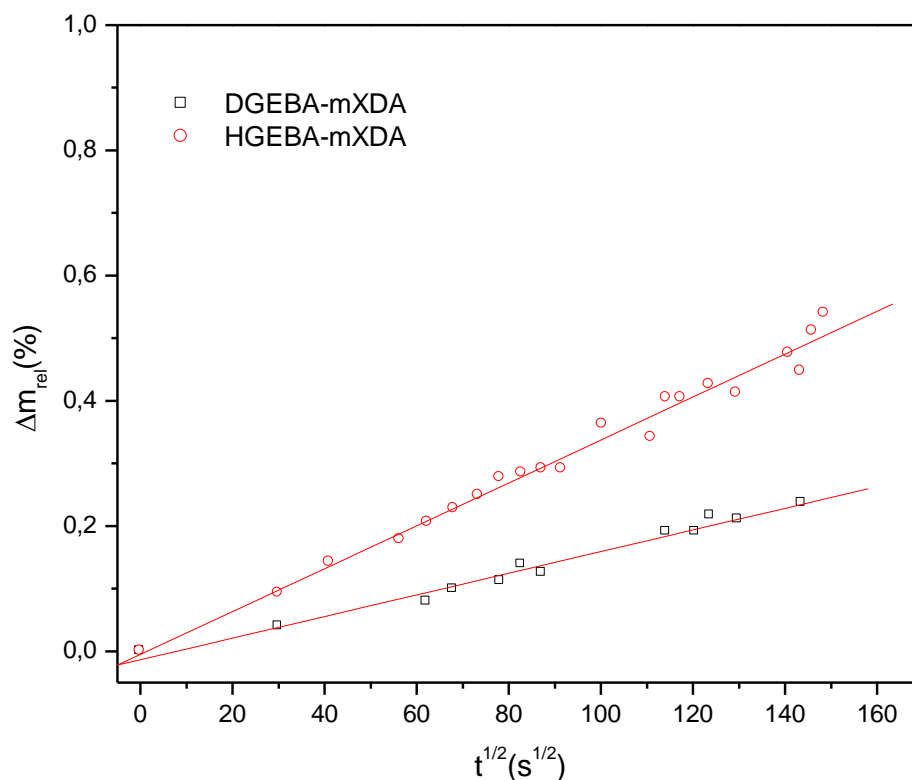
Donde  $b$  es la pendiente del ajuste lineal entre  $\Delta m$  y la raíz del tiempo de inmersión,  $\Delta m_{eq}$  es la variación de masa en el equilibrio, y  $h$  es el espesor de la probeta.

A continuación se muestran en diversas gráficas los ajustes realizados para las distintas muestras.



**Figura 4.4.-** Ganancia de peso  $\Delta m_{rel}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t^{1/2}$  ( $s^{1/2}$ ), para las muestras: DP y HP.

En la figura 4.4 se observa que la pendiente de DP es mayor que la de HP, indicando que el coeficiente de difusión será mayor en este material y que depende del tipo de resina empleado.



**Figura 4.5.-** Ganancia de peso  $\Delta m_{rel} (%)$  en función del tiempo de inmersión  $t^{1/2} (s^{1/2})$ , para las muestras: DM y HM.

La figura 4.5 muestra que al contrario que en el caso anterior, es la muestra de resina HDGEBA la que presenta una mayor pendiente. Por tanto resulta evidente que el endurecedor del que esté formada la muestra también tiene un papel relevante en el proceso de absorción.

#### **b) Coeficiente de difusión para tiempos de inmersión largos**

Los resultados experimentales obtenidos a tiempos cortos se ajustan razonablemente a la Ley de Fick, por lo que los valores de  $D_0$  obtenidos por este método son un buen punto de partida para el ajuste a tiempos largos.

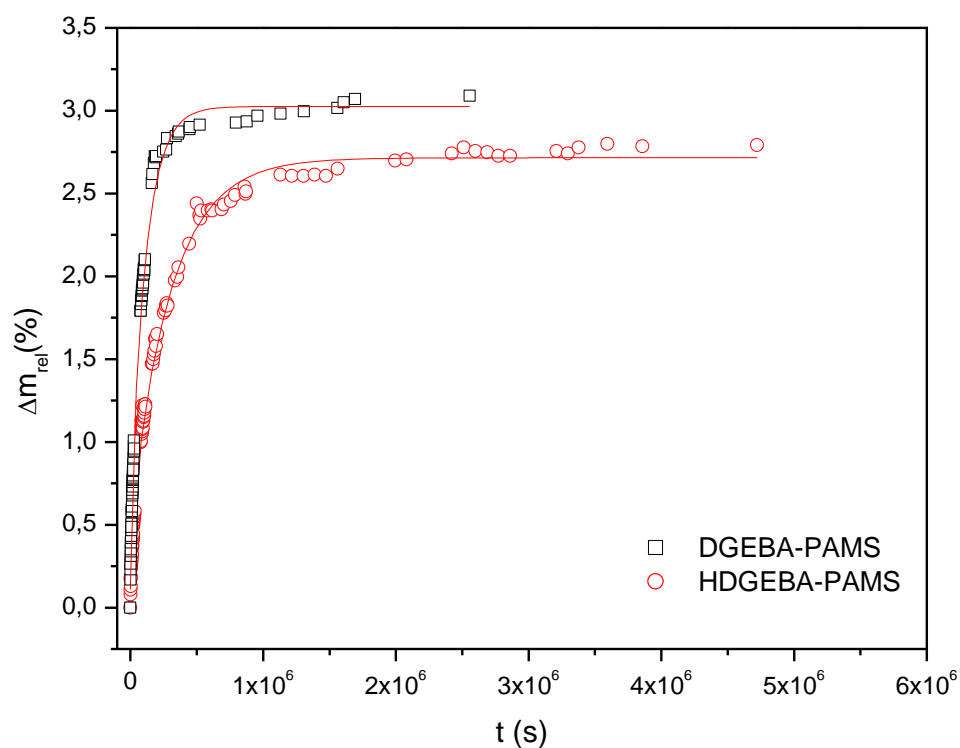
Según la Ley de Fick para tiempos de inmersión largos la ganancia de peso ya no sigue una tendencia lineal, si no que su comportamiento se ajusta a la expresión de la

Ecuación 4.3. En los sistemas estudiados, teniendo en cuenta los valores del coeficiente de difusión obtenidos anteriormente así como la geometría de las probetas, la Ecuación 4.5 indica que se pueden considerar tiempos largos aquellos superiores a 10 horas.

$$t \gg \frac{0.05h^2}{D}$$

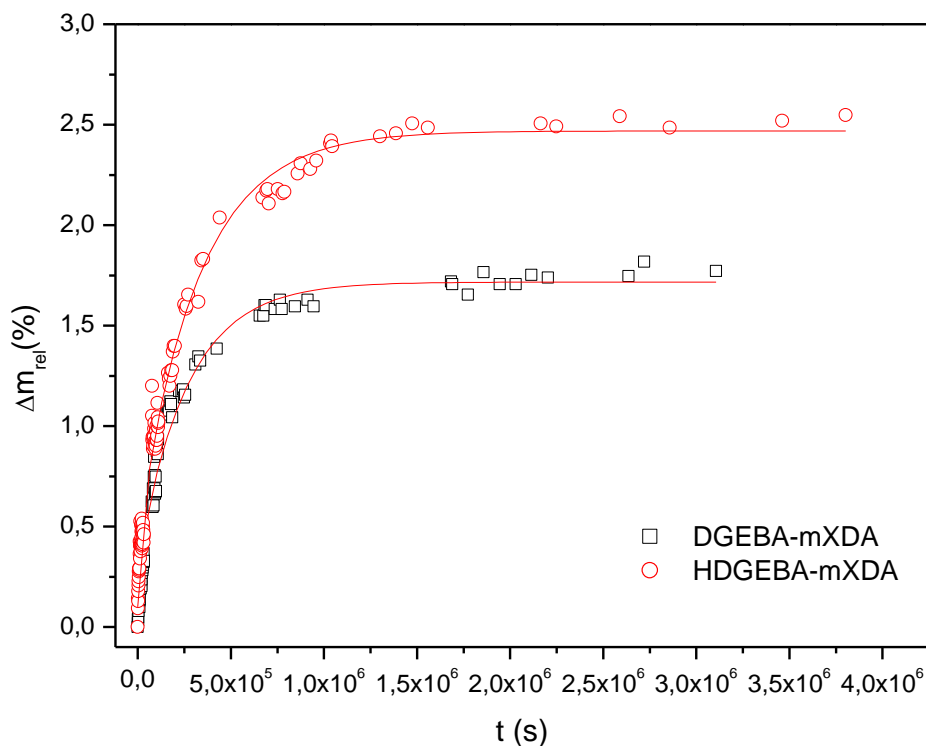
$$\Delta m_{rel} = \Delta m_{eq} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left( -\frac{Dt}{h^2} \pi^2 (2n+1)^2 \right)$$

**Ecuación 4.5.-** Variación de masa en función del tiempo de inmersión para tiempos largos



**Figura 4.6.-** Ganancia de peso  $\Delta m_{rel}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t$  (s), para las muestras: DP y HP.

En la figura anterior, se puede apreciar que la muestra DP absorbe más agua que la de HP. Además, el valor de la masa relativa en el equilibrio es más pequeño que el de la probeta DP.



**Figura 4.7.-** Ganancia de peso  $\Delta m_{rel}(\%)$  en función del tiempo de inmersión  $t(s)$ ,  
para las muestras: DM y HM.

Las figuras 4.6, y 4.7 resultan útiles para comparar el comportamiento de las dos resinas estudiadas entre sí en función del endurecedor empleado. En el primer gráfico se representan las curvas de las dos resinas con el endurecedor PAMS, y en el segundo el endurecedor es la amina mXDA.

En la figura 4.6. se puede observar que la probeta que absorbe más agua es la DP, siendo el valor de la masa relativa en el equilibrio superior al de la probeta HP.

En la figura 4.7, sin embargo, sucede el fenómeno contrario. La probeta HM absorbe más cantidad de agua que la DM, siendo además su valor de masa en el equilibrio inferior al obtenido con el endurecedor PAMS.

De estos resultados se desprende que el elemento más influyente en el proceso de absorción de agua es el endurecedor y que al emplear mXDA se alcanzan los niveles más bajos de absorción de agua independientemente de la resina utilizada.

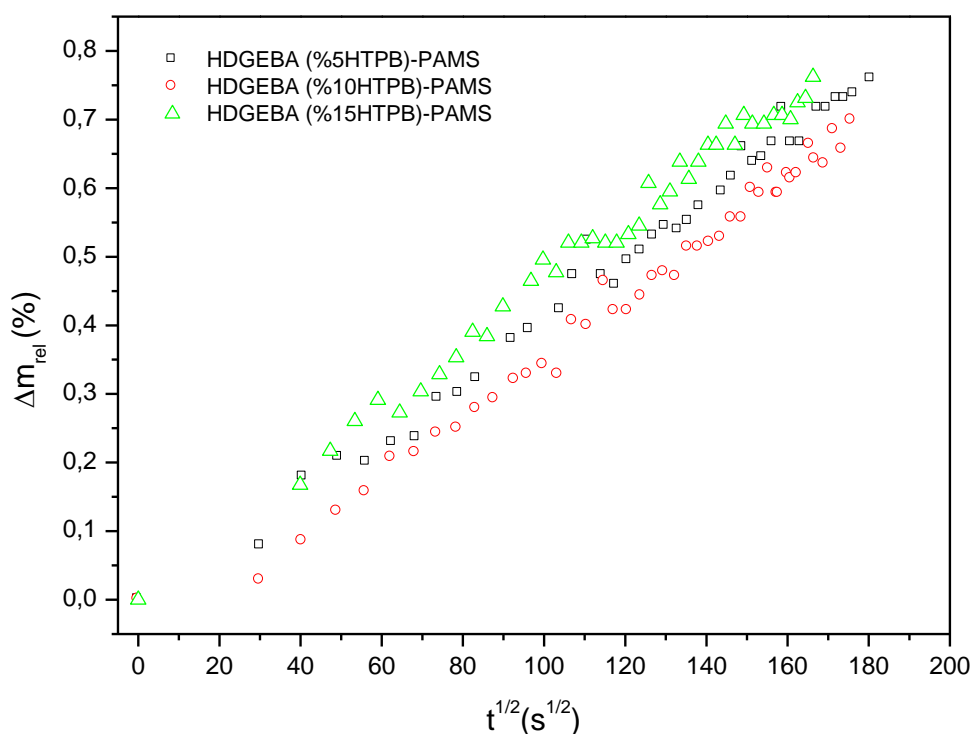
También es importante destacar que la resina HDGEBA muestra un comportamiento similar para los dos endurecedores, pues en ambos casos su incremento de masa en el equilibrio es aproximadamente 2,5%. Por tanto, se puede considerar que la absorción de agua en esta resina es independiente del endurecedor.



#### 4.1.2.- Resinas epoxi curadas con PAMS y modificadas con HTPB

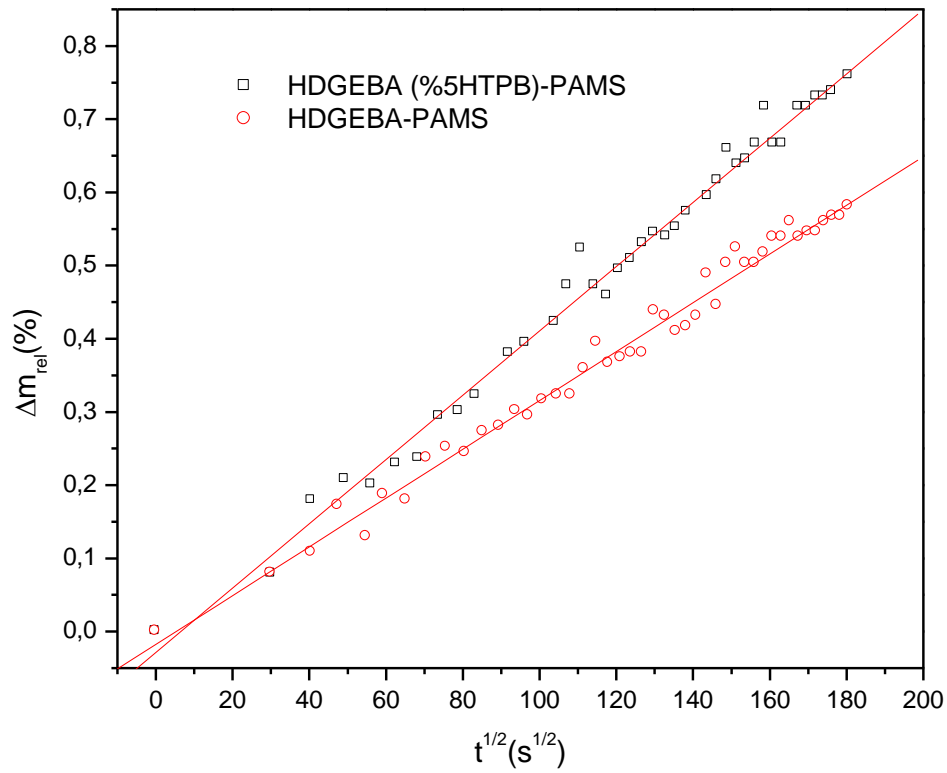
##### a) Coeficiente de difusión para tiempos de inmersión cortos

Se ha medido la absorción de agua para las muestras modificadas con diferentes porcentajes de HTPB. A continuación se muestran los datos experimentales obtenidos por gravimetría. La tendencia que sigue el aumento de la masa relativa en función del tiempo es lineal como se puede ver en la siguiente gráfica:



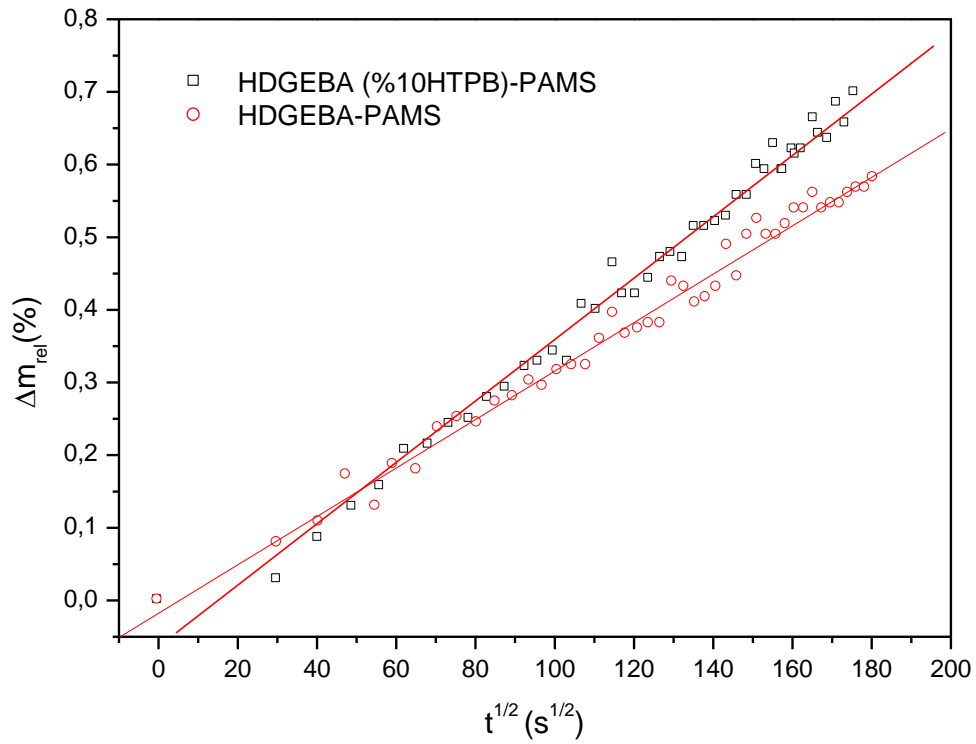
**Figura 4.8.-**Representación de la ganancia relativa de la masa  $\Delta m_{rel} (%)$  en función de la raíz cuadrada del tiempo de inmersión  $t^{1/2} (s^{1/2})$ , para las probetas 5HTPB, 10 HTPB y 15 HTPB.

Con el fin de comparar las muestras constituidas por diferentes porcentajes de modificador HTPB con la muestra sin modificador, se realizan ajustes lineales a tiempos cortos de inmersión. Dichos ajustes se presentan las siguientes gráficas:



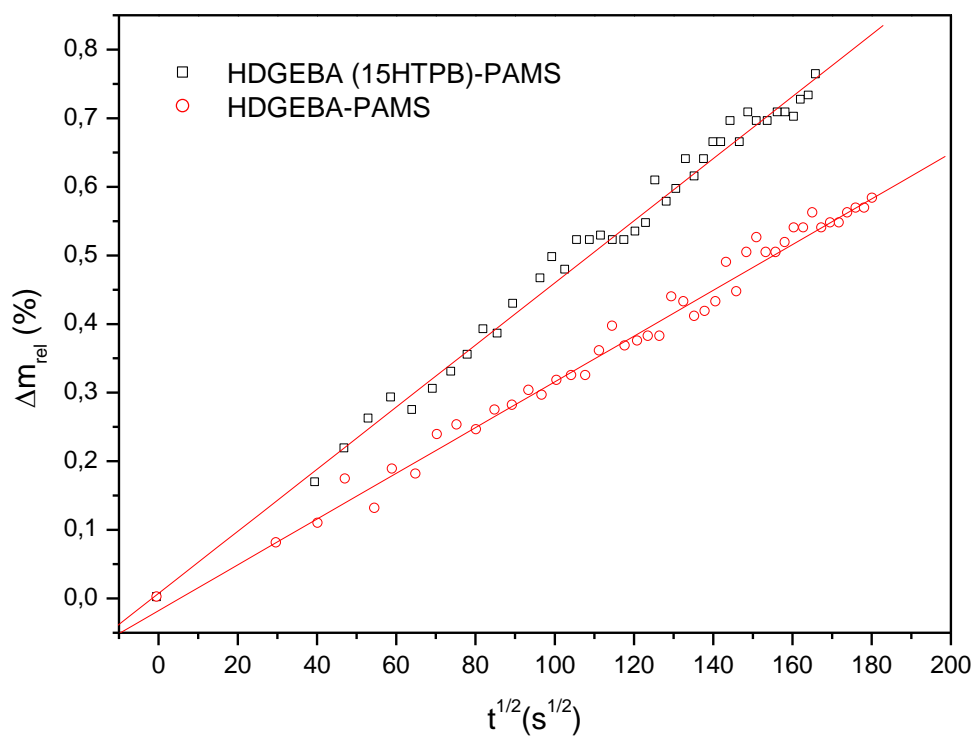
**Figura 4.9.-** Ganancia de peso  $\Delta m_{rel} (%)$  en función del tiempo de inmersión  $t^{1/2} (s^{1/2})$ , para las muestras: 5HTPB y HP.

Se observa en la figura 4.9 que la muestra constituida por un 5% de HTPB modifica su proceso de absorción de agua respecto a HP mostrando una pendiente mayor.



**Figura 4.10.-** Ganancia de peso  $\Delta m_{rel} (%)$  en función del tiempo de inmersión  $t^{1/2} (s^{1/2})$ , para las muestras: 10HTPB y HP.

Del mismo modo que en el caso anterior, la muestra 10HTPB presenta una pendiente mayor que la muestra sin modificar, aunque inicialmente el incremento de masa es más lento.

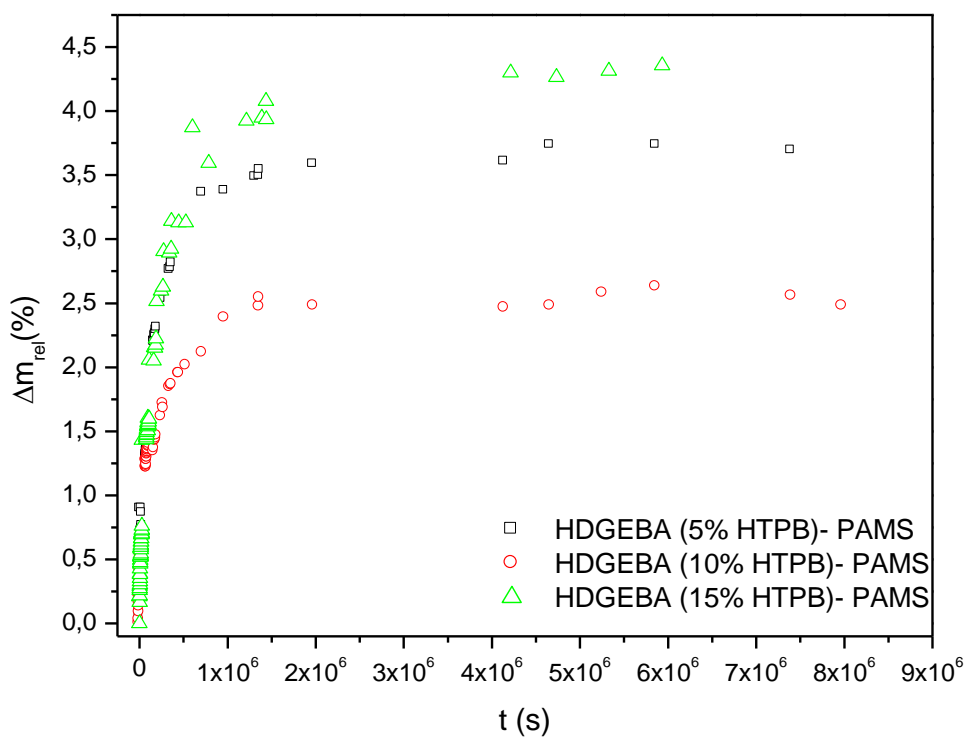


**Figura 4.11.-** Ganancia de peso  $\Delta m_{rel} (%)$  en función del tiempo de inmersión  $t^{1/2} (s^{1/2})$ , para las muestras: 15HTPB y HP

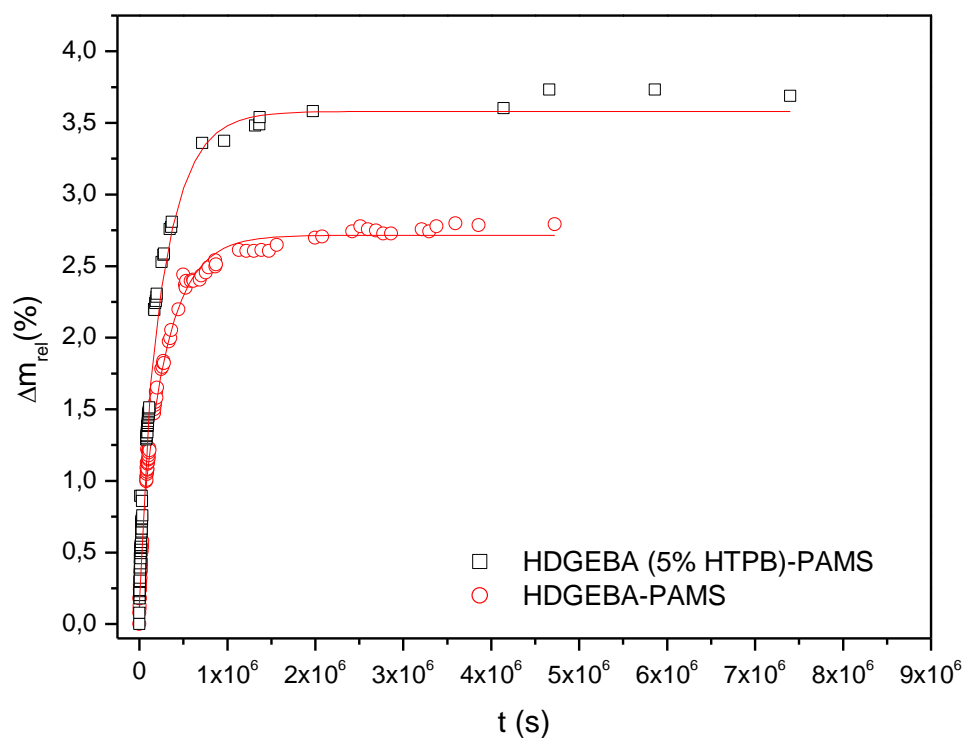
De nuevo, la presencia del modificador HTPB conlleva un incremento de la difusión de agua en el interior de la muestra.

### **b) Coeficiente de difusión para tiempos de inmersión largos**

A continuación, se muestran las gráficas con los diferentes porcentajes del modificador HTPB.

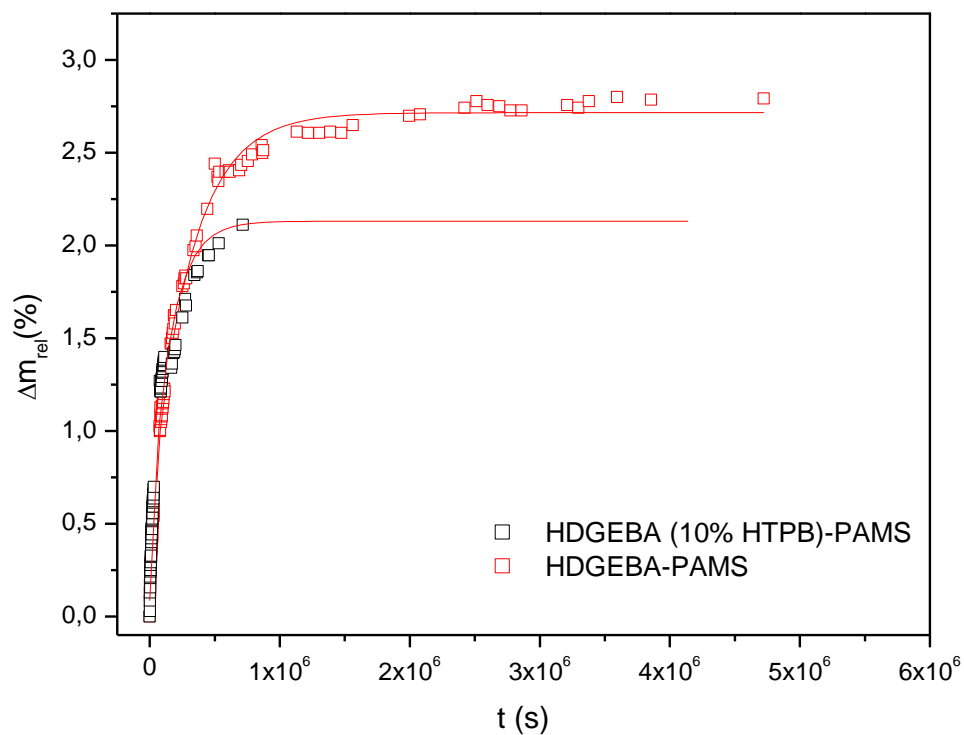


**Figura 4.12.-** Representación de la ganancia relativa de la masa  $\Delta m_{rel}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t$  (s), para las probetas: 5HTPB, 10 HTPB Y 15 HTPB.



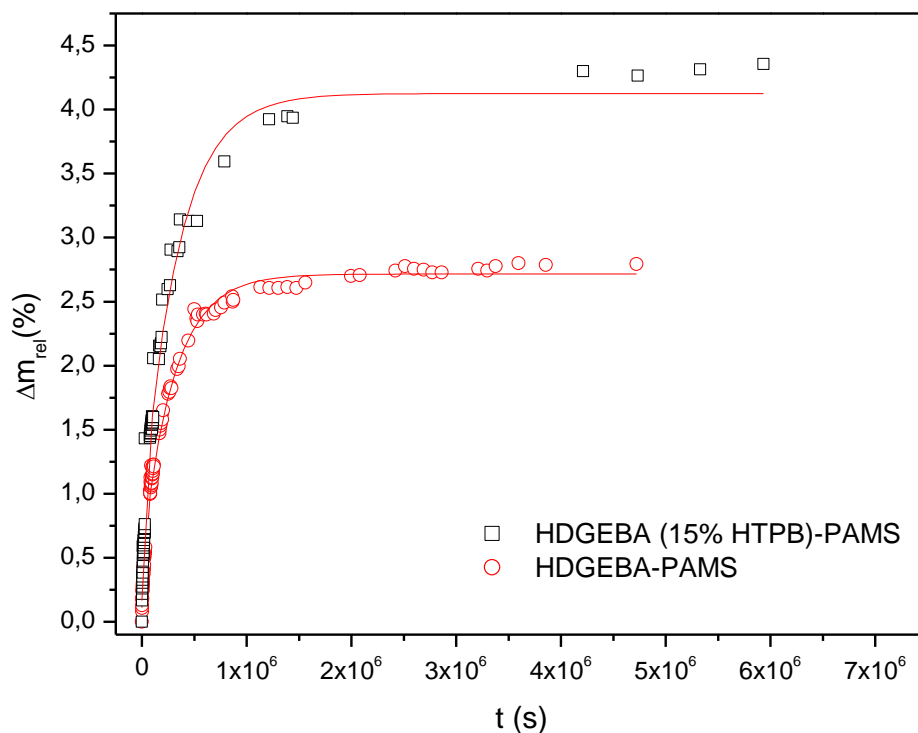
**Figura 4.13.-** Ganancia de peso  $\Delta m_{rel}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t$  (s), para las muestras: 5HTPB y HP.

En la figura 4.13, se puede ver que la presencia de un 5% de HTPB provoca que la muestra absorba una mayor cantidad de agua que la muestra sin modificador.



**Figura 4.14.-** Ganancia de peso  $\Delta m_{rel}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t$  (s), para las muestras: 10HTPB y HP.

En la figura 4.14 se puede observar que según los datos experimentales el aumento del porcentaje de HTPB de 5% a 10% no conlleva un incremento del agua absorbida. Incluso 10HTPB absorbe menos agua que HP.



**Figura 4.15.-** Ganancia de peso  $\Delta m_{rel}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t$  (s), para las muestras: 15HTPB y HP.

Como se aprecia en la figura 4.15 los datos experimentales correspondientes a la muestra 15HTPB sí indican un aumento del agua absorbida con respecto a HP, siendo éste superior al experimentado por 5HTPB.

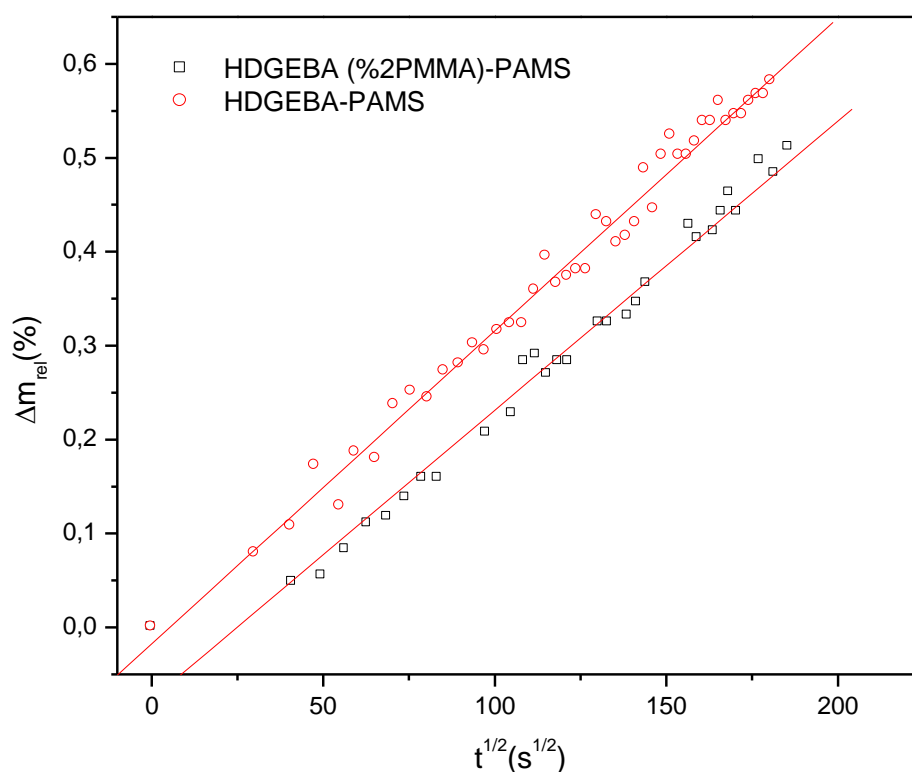
En las figuras 4.13, 4.14, y 4.15 aparecen comparadas las probetas de HDGEBA/PAMS con diferentes porcentajes del modificador, llamadas 5HTPB, 10HTPB y 15HTPB, con la probeta constituida únicamente por la misma resina, y el mismo endurecedor. De dichas gráficas se deduce que no hay una progresión de la masa de agua en el equilibrio en función del porcentaje empleado de dicho modificador. Es decir, un aumento del modificador en la composición de la probeta no conlleva un aumento, o descenso del contenido final de agua. Además, tampoco se observa relación entre el porcentaje de HTPB, y el coeficiente de difusión.



### 4.1.3.- Resinas epoxi curadas con PAMS y modificadas con PMMA

#### a) Coeficiente de difusión para tiempos de inmersión cortos

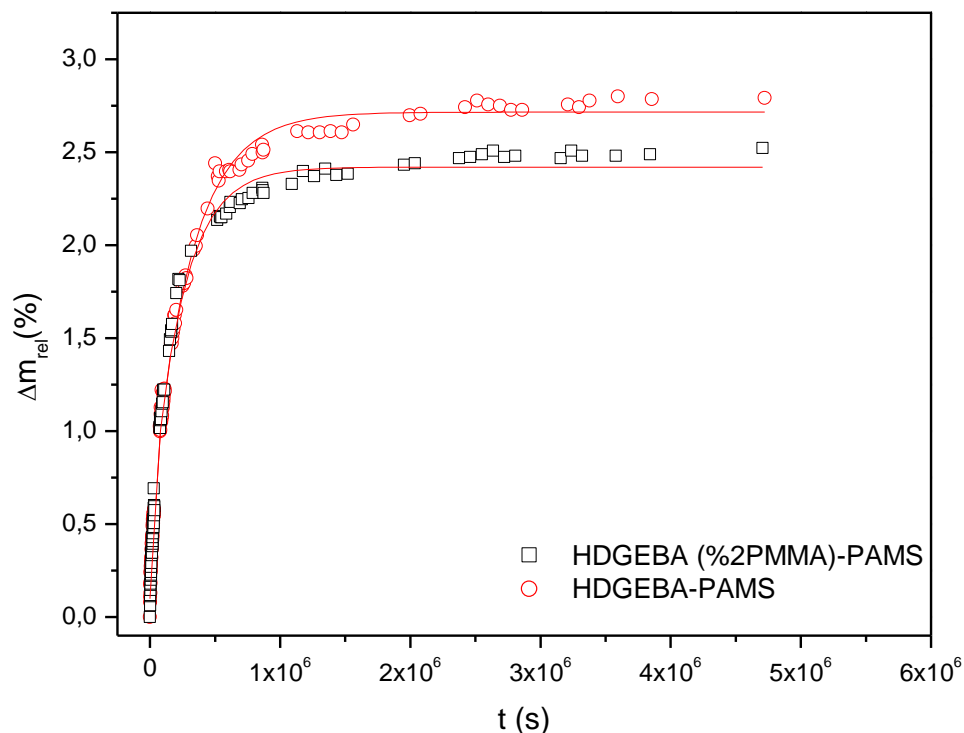
En la siguiente figura se muestran los ajustes correspondientes a la resina HDGEBA modificada con un 2% de PMMA y curada con PAMS.



**Figura 4.16.-** Ganancia de peso  $\Delta m_{rel} (\%)$  en función del tiempo de inmersión  $t^{1/2} (s^{1/2})$ , para las muestras: 2PMMA y HP.

La figura 4.16 presenta el comportamiento de una muestra de resina HDGEBA y endurecedor PAMS, y otra de igual composición alterada por la presencia de un 2% del modificador PMMA. En este caso las dos curvas presentan una pendiente similar. Es decir, muestran una evolución semejante. Sin embargo, la absorción de agua en 2PMMA es más lenta que en HP.

### **b) Coeficiente de difusión para tiempos de inmersión largos**



**Figura 4.17.-** Ganancia de peso  $\Delta m_{rel}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t$  (s),  
para las muestras: 2PMMA y HP.

En la gráfica 4.17. se compara la evolución de las probetas 2PMMA y HP. A tenor de los resultados, la introducción del modificador PMMA resulta beneficiosa, ya que en este caso disminuye ligeramente la cantidad de agua absorbida en el equilibrio.

Relacionar las gráficas 4.13., 4.14., y 4.15. con la 4.17. permite estudiar la influencia de los dos modificadores utilizados, HTPB y PMMA en el proceso de absorción de agua. La presencia del modificador HTPB provoca que el proceso de absorción de agua sea más lento, pero más efectivo, pues el peso final de la probeta crece, y el coeficiente de difusión disminuye. Mientras que el modificador PMMA ocasiona un efecto completamente opuesto, la masa en el equilibrio resulta ser la menor de las 4 probetas, y su coeficiente de difusión el más elevado. Es decir, la absorción es muy rápida en el inicio del proceso, pero alcanza niveles de absorción bajos.

En la Tabla 4.2. se resumen los valores de masa en el equilibrio y coeficiente de difusión obtenidos para todas las muestras estudiadas a partir del ajuste de los datos experimentales a la Ley de Fick a tiempos cortos.

**Tabla 4.2.- Resumen de resultados**

<b>Muestra</b>	<b><math>\Delta m_{eq}</math> (%)</b>	<b><math>10^{-9} D_0</math> (cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)</b>
<b>DP</b>	3.17	$6.99 \pm 0.21$
<b>HP</b>	2.75	$3.17 \pm 0.11$
<b>DM</b>	1.75	$2.17 \pm 0.18$
<b>HM</b>	2.5	$4.05 \pm 0.24$
<b>5 HTPB</b>	3.58	$3.31 \pm 0.11$
<b>10 HTPB</b>	2.47	$7.42 \pm 0.74$
<b>15 HTPB</b>	4.03	$2.60 \pm 0.86$
<b>2 PMMA</b>	2.42	$4.15 \pm 0.14$

Se puede observar que los valores obtenidos de  $D_0$  son del mismo orden de magnitud que los valores encontrados en bibliografía [Xiao, 1998; Adams, 1996; Yifu Dink, 2001].

En las muestras de referencia se (DM y HM) se puede observar que la resina hidrogenada absorbe más agua que el DGEBA. La incorporación del polisiloxano en el sistema no supone una mejora en la cantidad de agua absorbida por el material, en el caso del HDGEBA la variación de masa en el equilibrio es muy similar aunque ligeramente superior en las probetas curadas con PAMS y las curadas con mXDA y en el caso del DGEBA la absorción de agua es incluso ligeramente superior en el sistema curado con el polisiloxano reactivo.

La incorporación de HTPB en el sistema supone un aumento de la cantidad de agua absorbida, aunque el coeficiente de difusión disminuye al aumentar la cantidad de modificador presente en el sistema. Dado que las pendientes de las curvas de muestras modificadas son mayores, la velocidad de absorción de agua es más rápida, y esto implica que en el equilibrio la masa de agua absorbida también será mayor. La incorporación de PMMA reduce ligeramente la cantidad de agua absorbida en el

equilibrio, aunque el coeficiente de difusión determinado a tiempos cortos es ligeramente superior.

En la siguiente tabla se recoge el coeficiente de difusión calculado a partir del análisis realizado para cada curva a tiempos de inmersión largos utilizando la expresión de la ley de Fick con  $n=5$ .

**Tabla 4.3.- Resumen de resultados**

<b>Muestra</b>	<b><math>\Delta m_{eq}</math> (%)</b>	<b><math>10^{-9} D</math> (cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)</b>	<b>X<sup>2</sup></b>
<b>DP</b>	3.17	$9.32 \pm 0.23$	0.02673
<b>HP</b>	2.71	$3.98 \pm 0.06$	0.00293
<b>DM</b>	1.71	$4.49 \pm 0.18$	0.00607
<b>HM</b>	2.46	$3.72 \pm 0.09$	0.00494
<b>5HTPB</b>	3.58	$4.06 \pm 0.12$	0.01167
<b>10HTPB</b>	2.12	$9.50 \pm 0.48$	0.00670
<b>15HTPB</b>	4.12	$3.52 \pm 0.11$	0.01451
<b>2PMMA</b>	2.42	$5.01 \pm 0.13$	0.00552

De forma general se puede observar que la absorción de agua en todas las probetas estudiadas presenta un comportamiento lineal en el primer tramo. Por otro lado, se puede considerar además que en probetas constituidas por la misma resina, y el mismo endurecedor, el empleo de modificador conlleva que la difusión del agua en el interior de las probetas varíe de forma inversamente proporcional al incremento de masa que las mismas alcanzarán en el equilibrio. Es decir, cuanto más lento es el proceso de absorción, mayor es la cantidad de agua absorbida.

El valor del coeficiente de difusión para las resinas epoxi comerciales es de  $0.5-5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a la misma temperatura de trabajo que en nuestro caso (50°C), y en general, en la bibliografía encontramos coeficientes de difusión comprendidos entre  $(10^{-8}-10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$  [Xiao, 1998; Adams, 1995]. Los valores obtenidos experimentalmente para los sistemas estudiados son del orden de  $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , por lo que concuerdan con los reportados para otros sistemas epoxi/amina.

## **4.2.-ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA**

La absorción de agua también se monitorizó por espectroscopia infrarroja en el rango cercano. Esta técnica es más sensible que la gravimetría a pequeñas variaciones en el contenido en agua de la muestra. La variación de la cantidad de agua en la muestra se puede determinar a partir de la variación del área de la banda centrada a  $5210\text{cm}^{-1}$  mediante la siguiente expresión:

$$\Delta A_{w,rel}^{FTIR} = \frac{(A_w / A_{Ref})_t - (A_w / A_{Ref})_0}{(A_w / A_{Ref})_0}$$

***Ecuación.4.6.- Variación de la cantidad de agua***

Donde  $A_w$  es la absorbancia correspondiente a la banda del agua,  $A_{Ref}$  es el área de una banda de referencia, que en el caso del DGEBA es la correspondiente a un sobretono de la vibración de los enlaces CH aromáticos (centrada entorno a  $4600\text{cm}^{-1}$ ) y en el HDGEBA (centrada a  $4300\text{ cm}^{-1}$ ). Los subíndices t y 0 hacen referencia a un tiempo determinado t y al instante inicial (t=0) respectivamente.

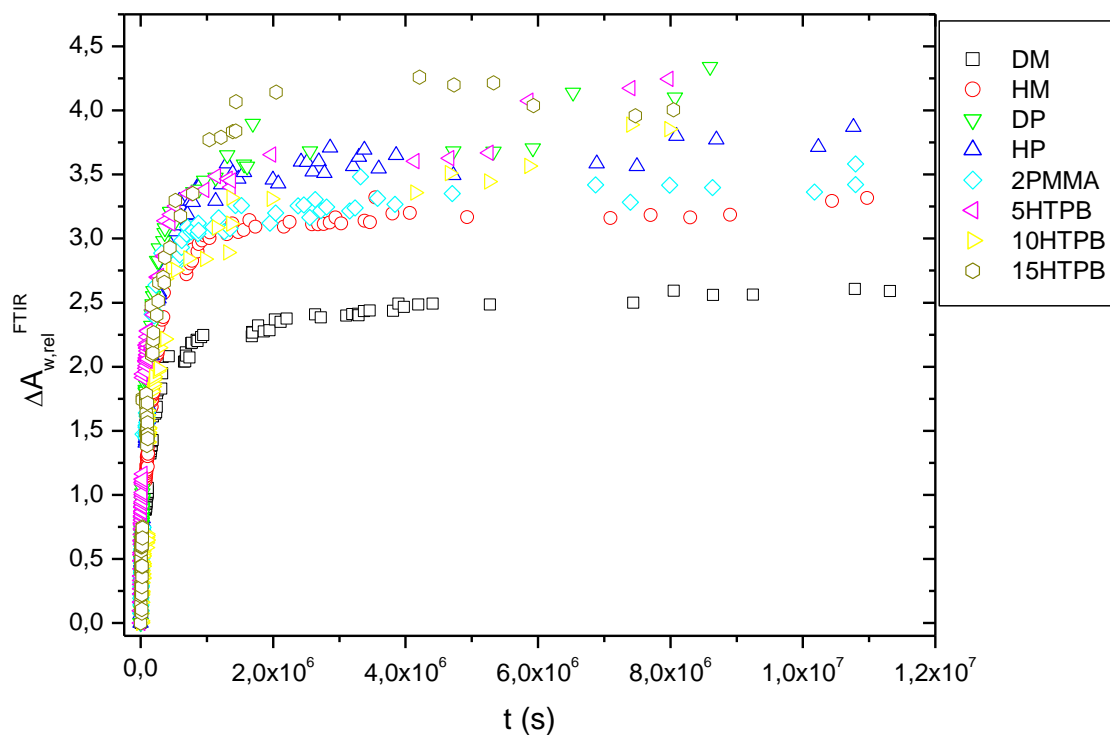
Al igual que sucedía en el caso de gravimetría, en este caso, también se ha asumido que el contenido inicial de agua de la muestra es nulo, entonces la variación de absorbancia de la muestra sería proporcional a la cantidad de agua absorbida.

Sustituyendo en el Ecuación 4.6, resulta:

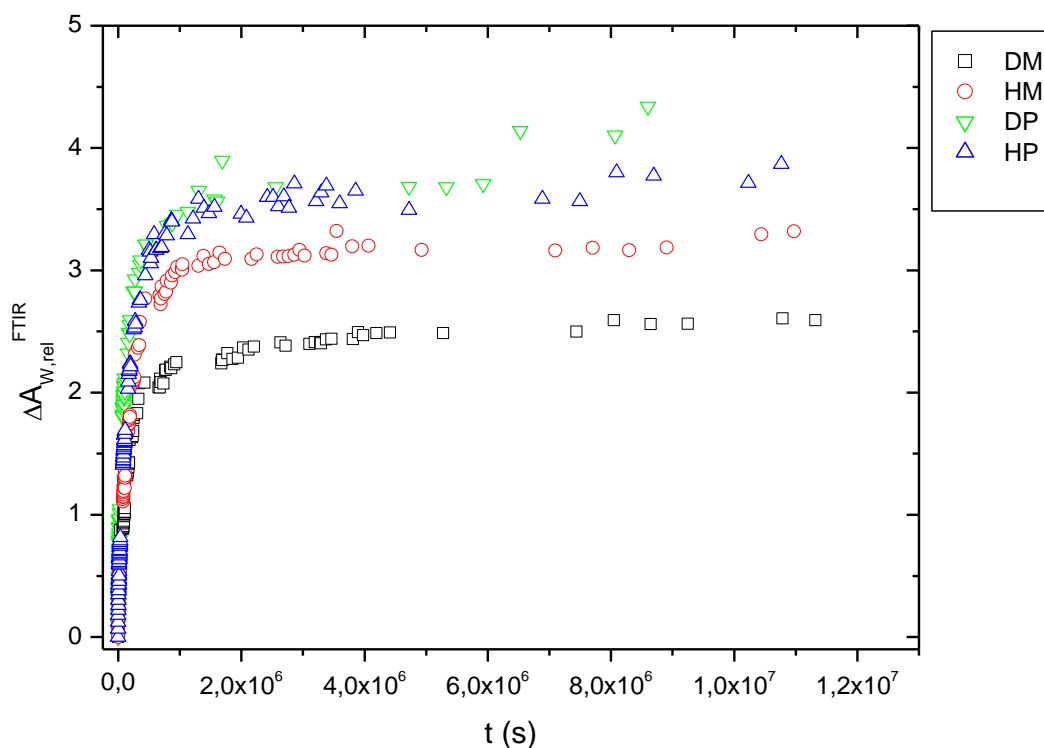
$$\Delta A_{w,rel}^{FTIR} = \frac{(A_w / A_{CH})_t - (A_w / A_{CH})_0}{(A_w / A_{CH})_0} = K' \cdot \Delta m_{rel}$$

donde  $k''=k'/m_0$ , siendo  $m_0$  la masa de la muestra seca, es decir, para t=0. Por tanto, aplicando las ecuaciones anteriores a los datos de  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR}$  frente al  $t^{1/2}$ , se puede calcular un coeficiente de difusión, que denominaremos  $D_0^{FTIR}$ , para diferenciarlo del obtenido a partir del ajuste por gravimetría.

A continuación, se muestran en diversas gráficas la evolución de la cantidad de agua en términos de FTIR, que a partir de ahora se representará por  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR}$  para todas las probetas estudiadas. Como en el caso del estudio gravimétrico la agrupación de probetas se ha hecho en base a criterios de composición con el objeto de facilitar el posterior análisis de los datos obtenidos.

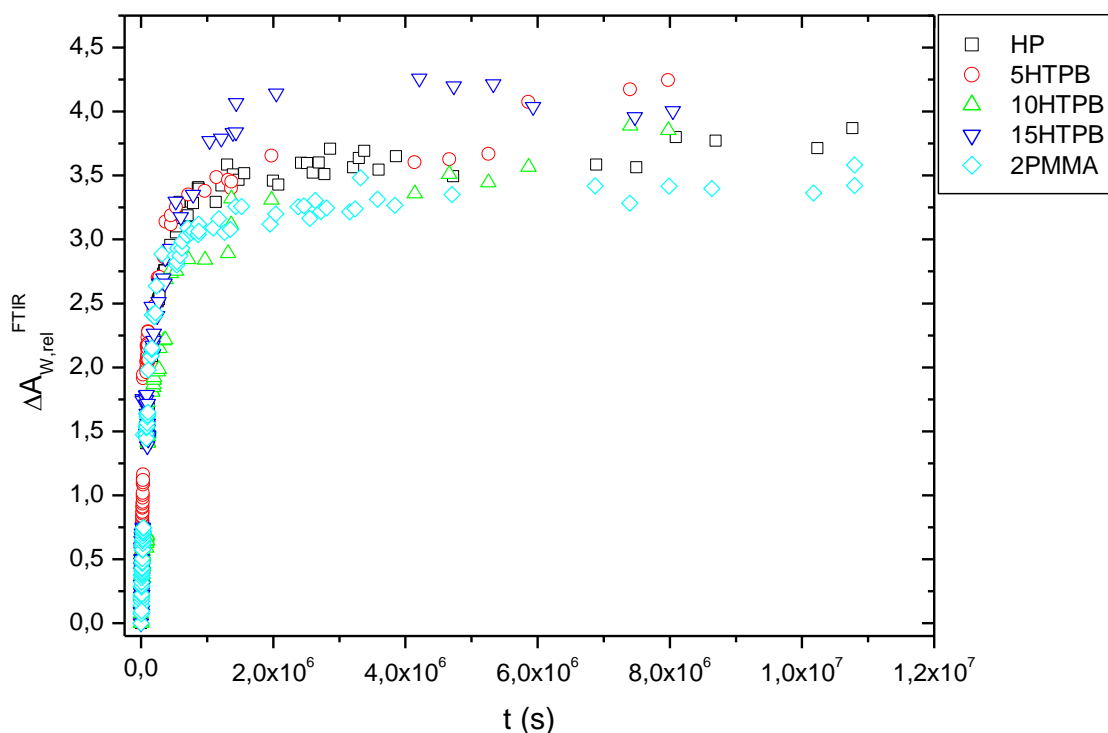


**Figura 4.18.-** Representación del  $A_{rel}$  (%) en función del tiempo de inmersión ( $t$ ), para todas las probetas



**Figura 4.19.-** Representación del  $A_{rel}$  (%) en función del tiempo de inmersión ( $t$ ), para las probetas: DM, HM, DP y HP.

En la gráfica de arriba, podemos observar que las muestras que presentan una mayor  $A_{rel}$  (%) son las que contienen endurecedor PAMS, análogamente a lo que sucede en gravimetría.



**Figura 4.20.-** Representación del  $A_{rel}$  (%) en función del tiempo de inmersión ( $t$ ), para las probetas: HP, 5HTPB, 10HTPB, 15HTPB y 2PMMA.

En la figura 4.20, se puede observar la evolución de distintas probetas, formadas por HDGEBA con modificador HTPB, con modificador PMMA y sin modificador. La muestra 15 HTPB, es la que absorbe más cantidad de agua, mientras que la de 2PMMA, es la que menos.

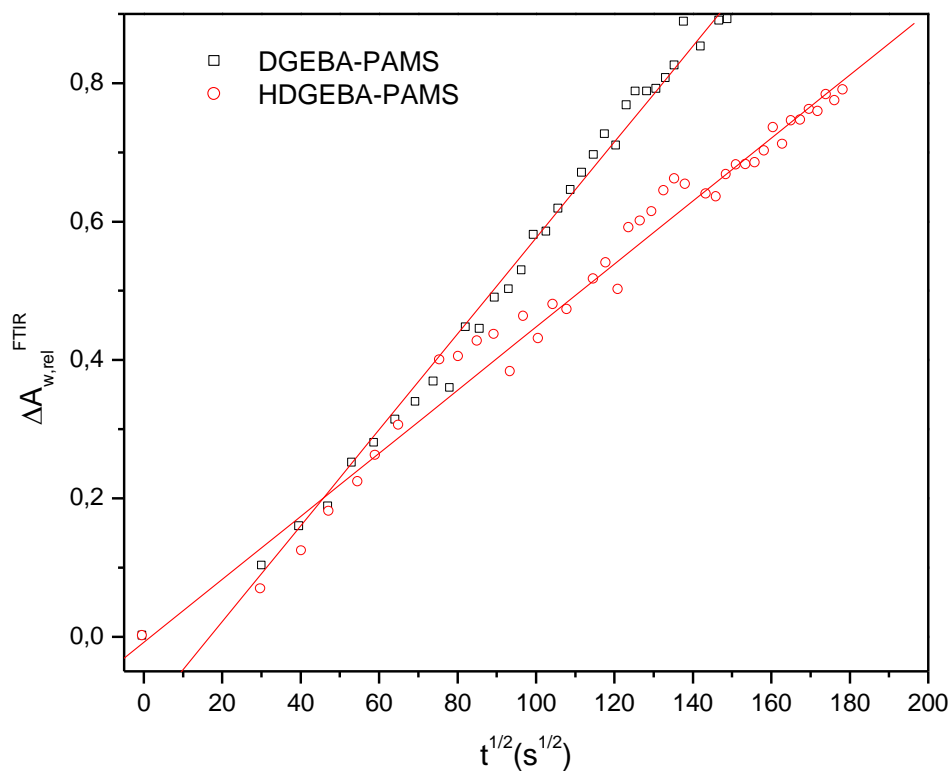
#### **4.2.1.- Resinas epoxi curadas con PAMS y mXDA**

##### **a) Coeficiente de difusión para tiempos de inmersión cortos**

Al igual que en el estudio de gravimetría, aprovechando la relación lineal entre la magnitud medida, variación relativa de la absorbancia de la banda del agua, y la raíz cuadrada del tiempo de inmersión a tiempos cortos, se va a calcular un valor del coeficiente de difusión  $D_o^{FTIR}$ , que servirá como punto de partida para el ajuste los datos experimentales a la ecuación de la ley de Fick para tiempos largos.

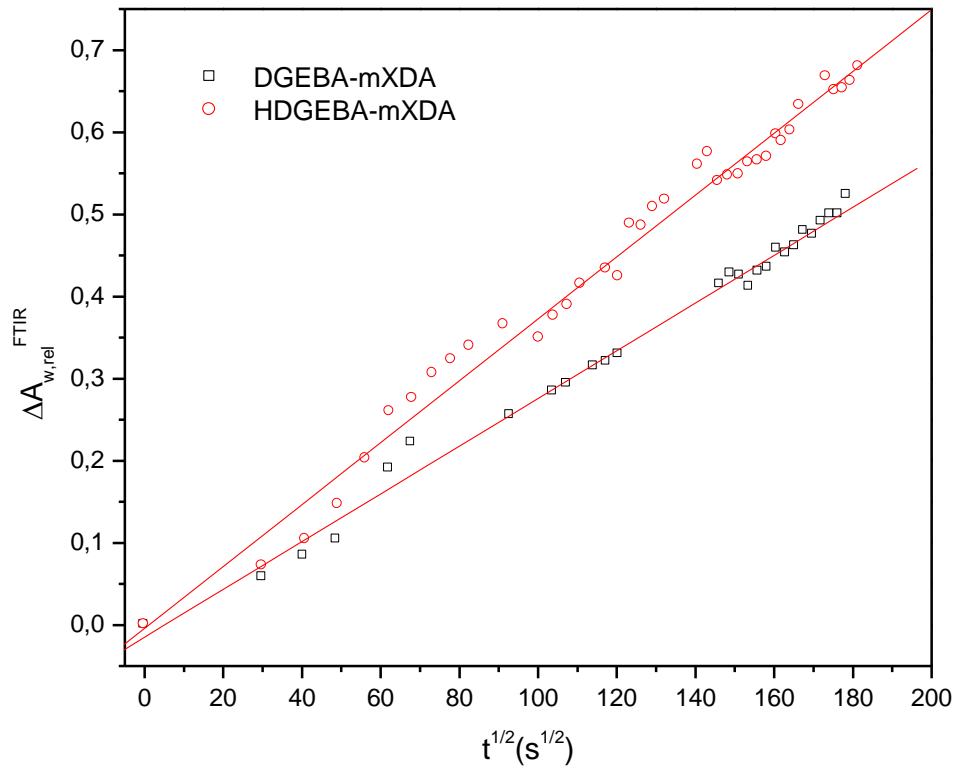


En las siguientes figuras se representa el tramo lineal de la variación del  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR}$  (%) en función de la raíz del tiempo de inmersión.



**Figura 4.21.-** Ganancia de peso  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t^{1/2}(s^{1/2})$ , para las muestras: DP y HP.

En esta figura, es notable la diferencia de pendientes entre las muestras, siendo menor la pendiente de la resina hidrogenada.



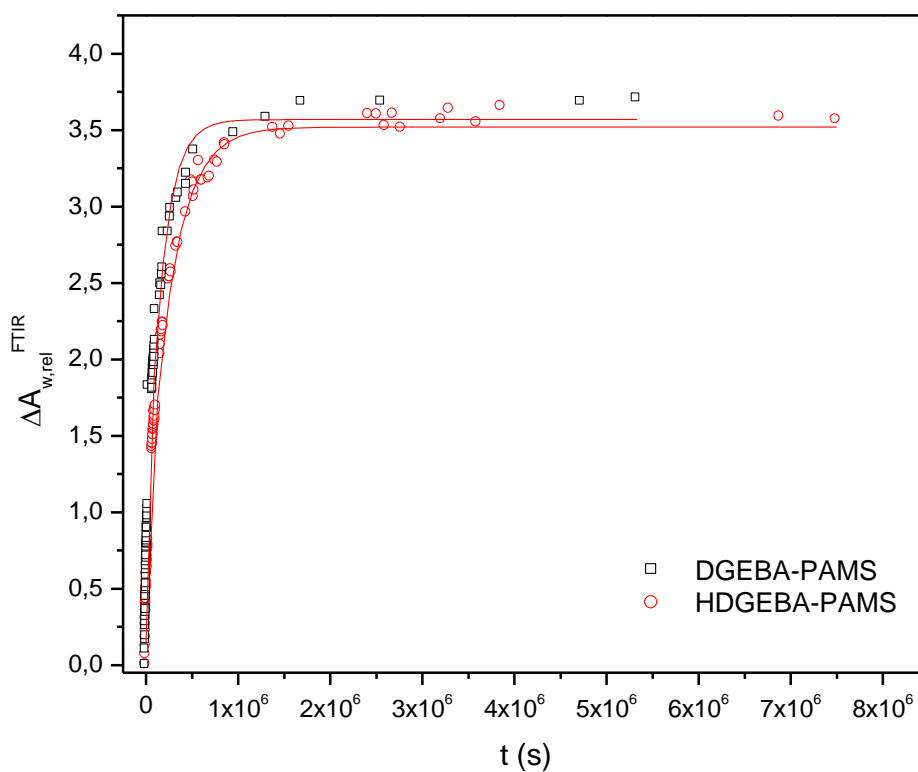
**Figura 4.22.-** Ganancia de peso  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t^{1/2}(s^{1/2})$ , para las muestras: DM y HM.

En la Figura 4.22., se puede apreciar una mayor pendiente de la muestra HM.

Ambos casos coinciden con las conclusiones obtenidas para estas muestras mediante el método gravimétrico para tiempos cortos de inmersión.

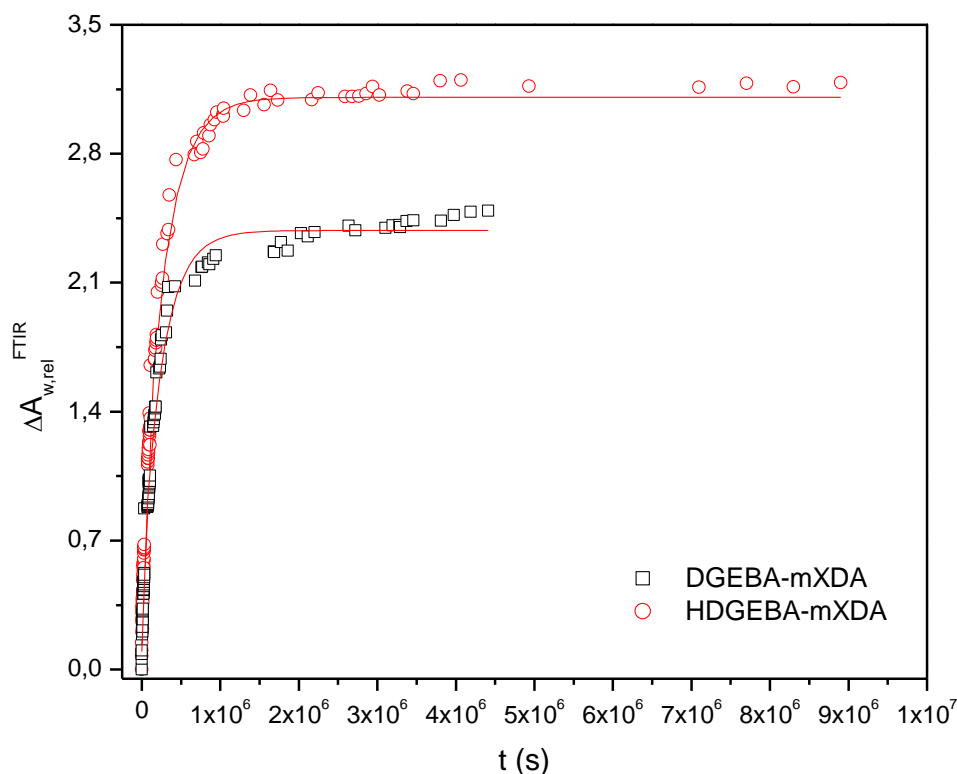
### **b) Coeficiente de difusión para tiempos de inmersión largos**

Se muestra en las siguientes gráficas la evolución del  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t$  (s).



**Figura 4.23.-** Ganancia de peso  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t$  (s), para las muestras: DP y HP.

En la Figura 4.23 se puede observar que la muestra de resina HDGEBA absorbe menor cantidad de agua que la de resina DGEBA.



**Figura 4.24.-** Ganancia de peso  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t$  (s), para las muestras: DM y HM.

La figura 4.24 muestra que HM absorbe más agua que DM, produciéndose el fenómeno contrario al de las probetas constituidas por PAMS.

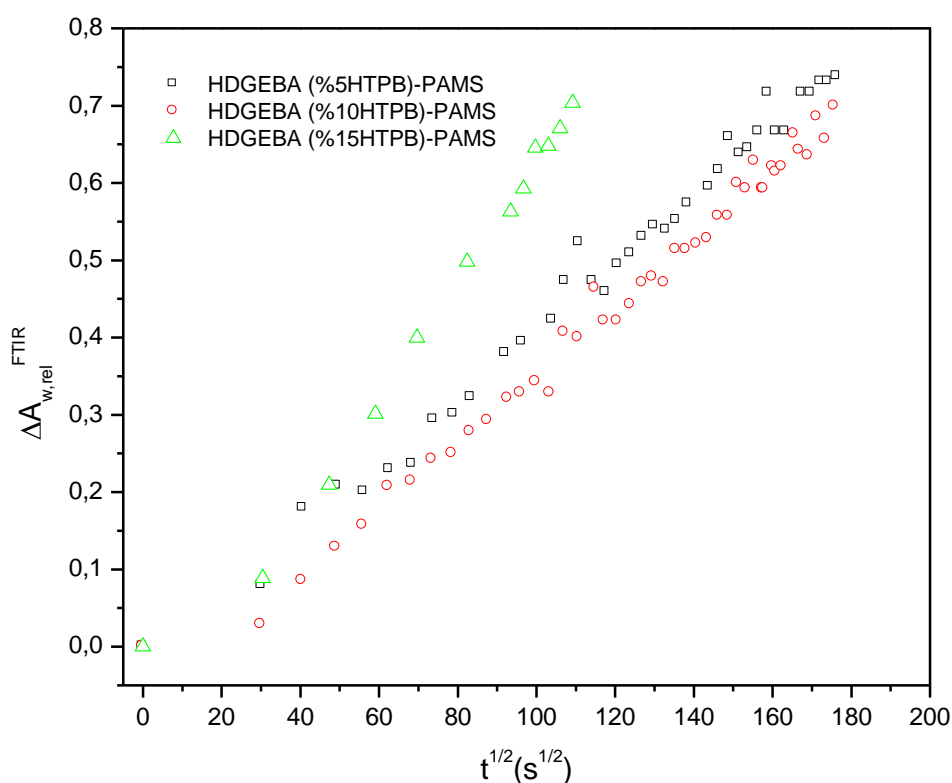
En las figuras 4.23., y 4.24. se compara la evolución de las dos resinas estudiadas, DGEBA y HDGEBA en función del endurecedor empleado, PAMS o mXDA. En base a los ajustes realizados, se puede comprobar que los resultados obtenidos mediante FTIR corroboran los obtenidos por gravimetría, pues se observa que las probetas constituidas por mXDA son las que menos agua absorben, y que el comportamiento de la probeta con resina HDGEBA no se ve influenciado por el endurecedor utilizado.

Además, los resultados obtenidos para los coeficientes de difusión son muy similares en los dos tipos de estudios realizados.

#### 4.2.2.- Resinas epoxi curadas con PAMS y modificadas con HTPB

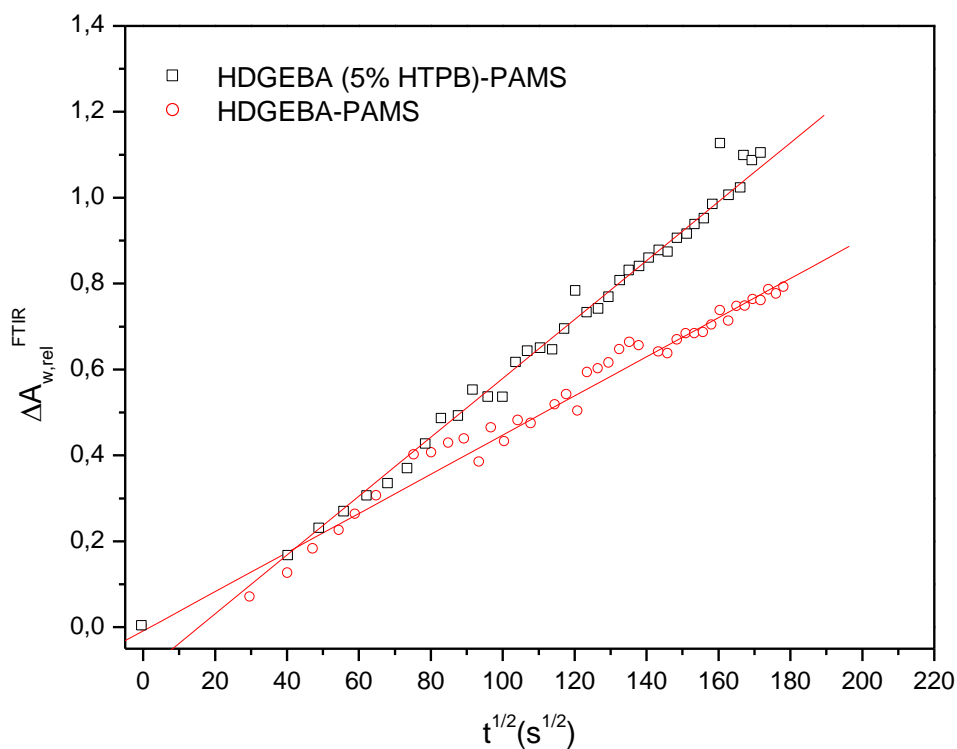
##### a) Coeficiente de difusión para tiempos de inmersión cortos

Se ha medido la absorción de agua para las muestras modificadas con diferentes porcentajes de HTPB. A continuación se muestran los datos experimentales medidos por FTIR.



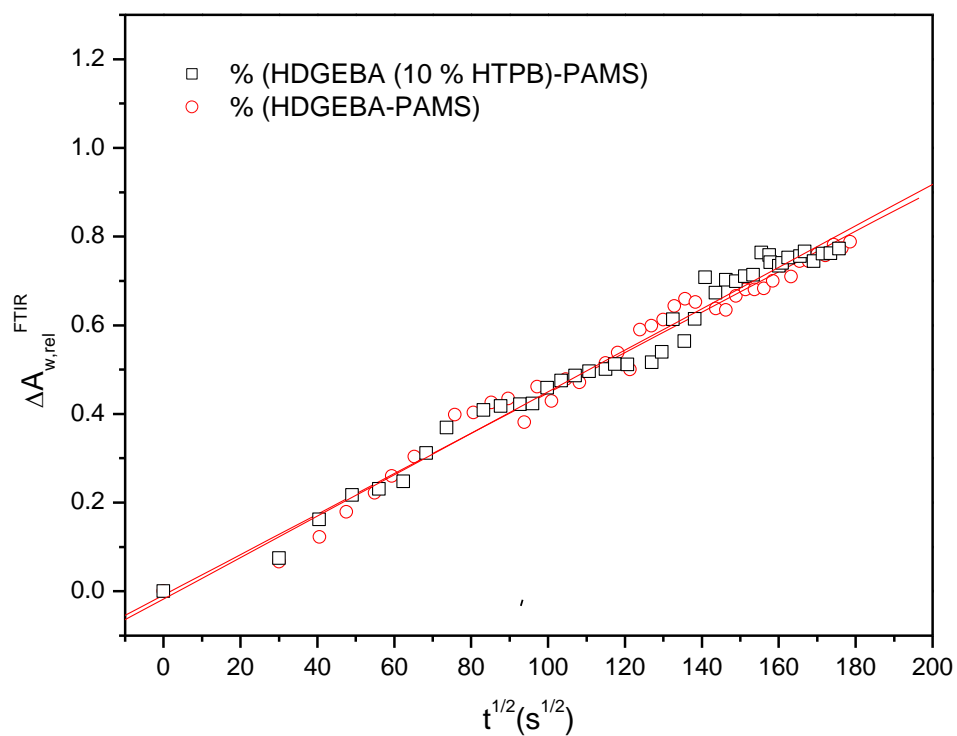
**Figura 4.25.-** Representación del  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR}$  (%) en función de la raíz cuadrada del tiempo de inmersión  $t^{1/2}$  ( $s^{1/2}$ ), para las probetas: 5HTPB, 10HTPB y 15HTPB.

Para comparar el efecto que se produce al añadir modificador (HTPB) a la mezcla, se muestran las siguientes gráficas.



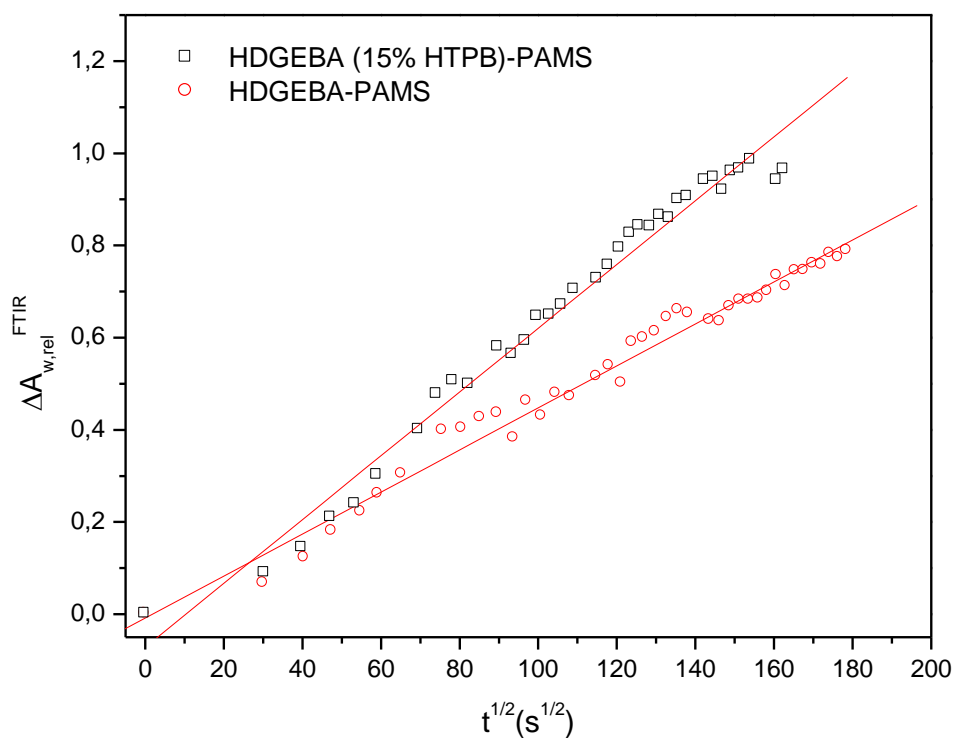
**Figura 4.26.-** Ganancia de peso  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t^{1/2}(s^{1/2})$ , para las muestras: 5HTPB y HP.

En esta representación, podemos observar que la pendiente de 5HTPB es mayor que en HP.



**Figura 4.27.-** Ganancia de peso  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t^{1/2} (s^{1/2})$ , para las muestras: 10HTPB y HP.

En esta figura, las pendientes representadas de las dos muestras son muy parecidas, es decir, presentan una evolución semejante.

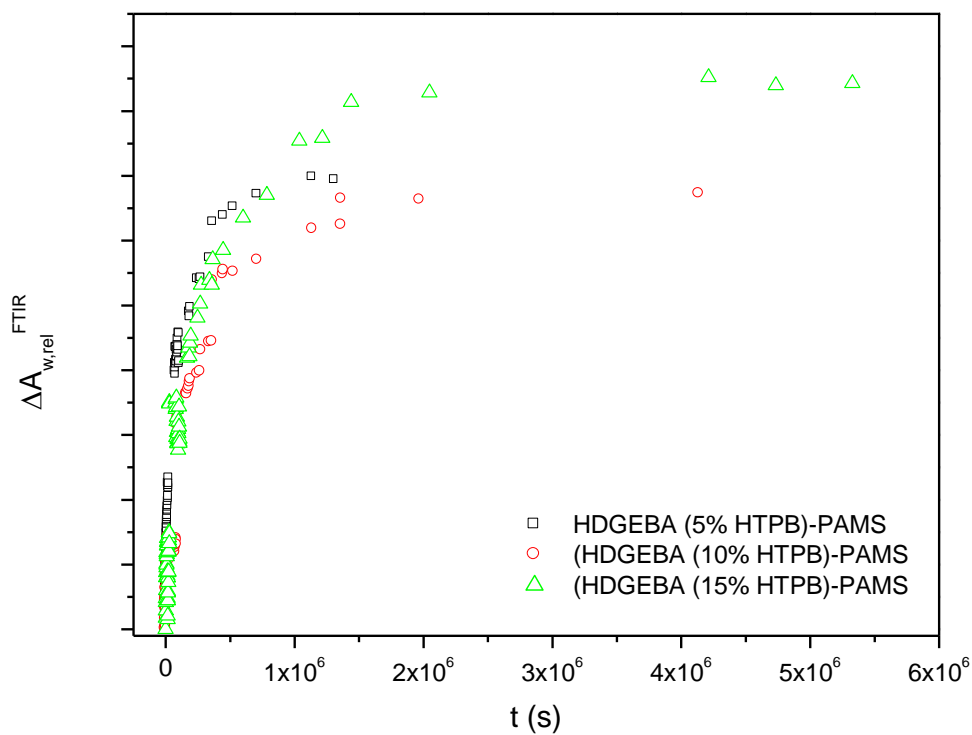


**Figura 4.28.-** Ganancia de peso  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t^{1/2}(s^{1/2})$ , para las muestras: 15HTPB y HP.

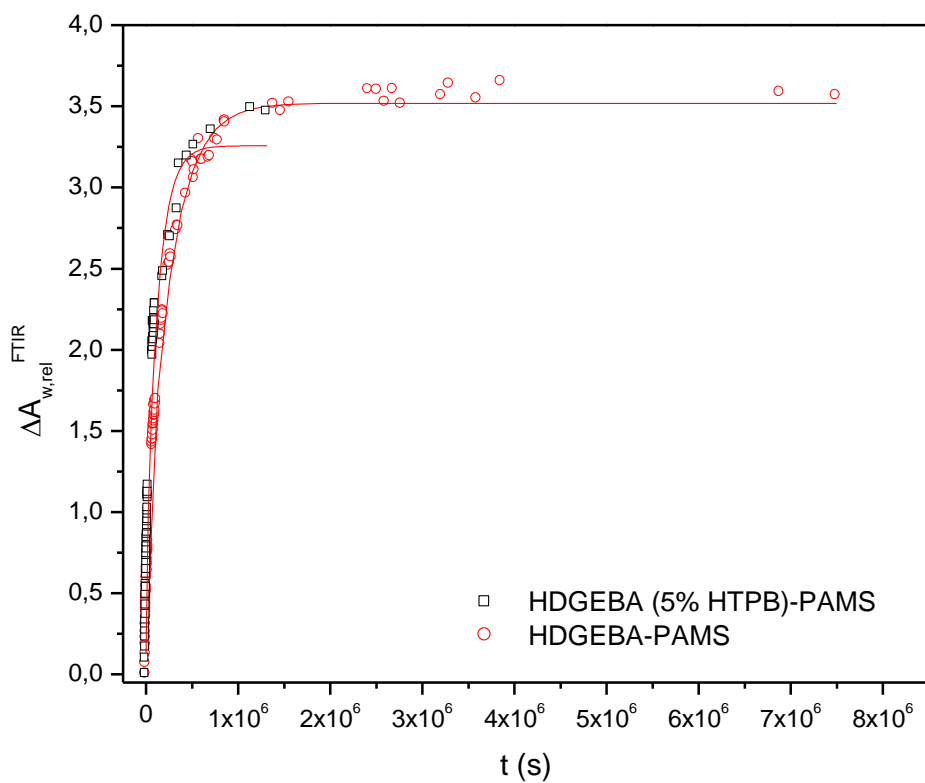
En este caso, la pendiente de 15 HTPB es mayor que la pendiente de HP, teniendo una evolución similar que en gravimetría.



**b) Coeficiente de difusión para tiempos de inmersión largos**

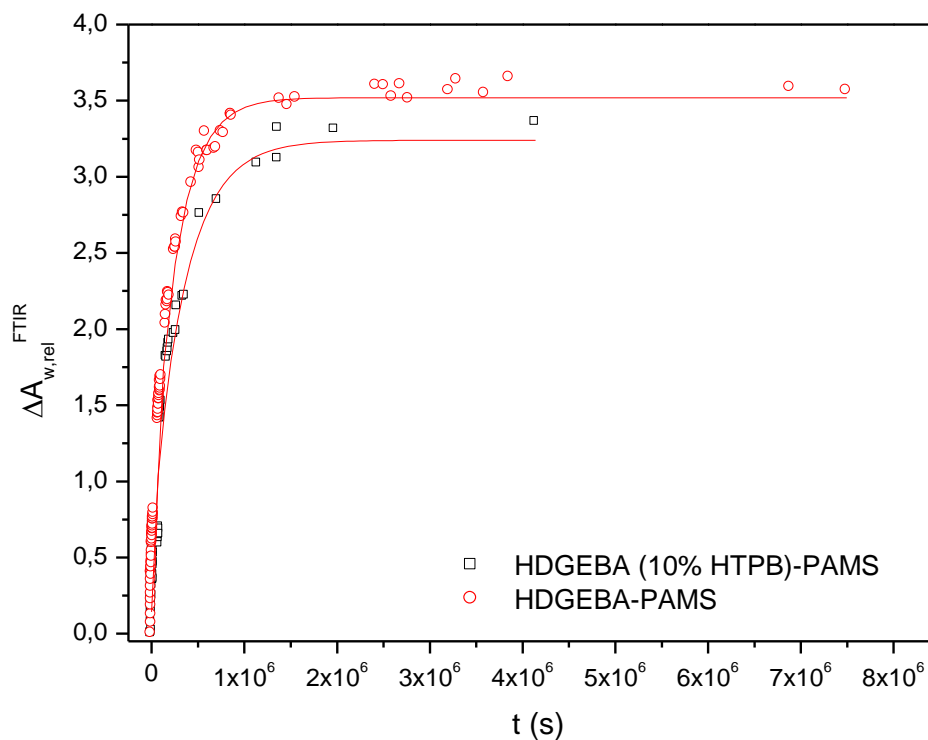


**Figura 4.29.-** Representación del  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t$  (s), en función del tiempo de inmersión  $t$  (s), para las probetas: 5HTPB, 10 HTPB y 15 HTPB.



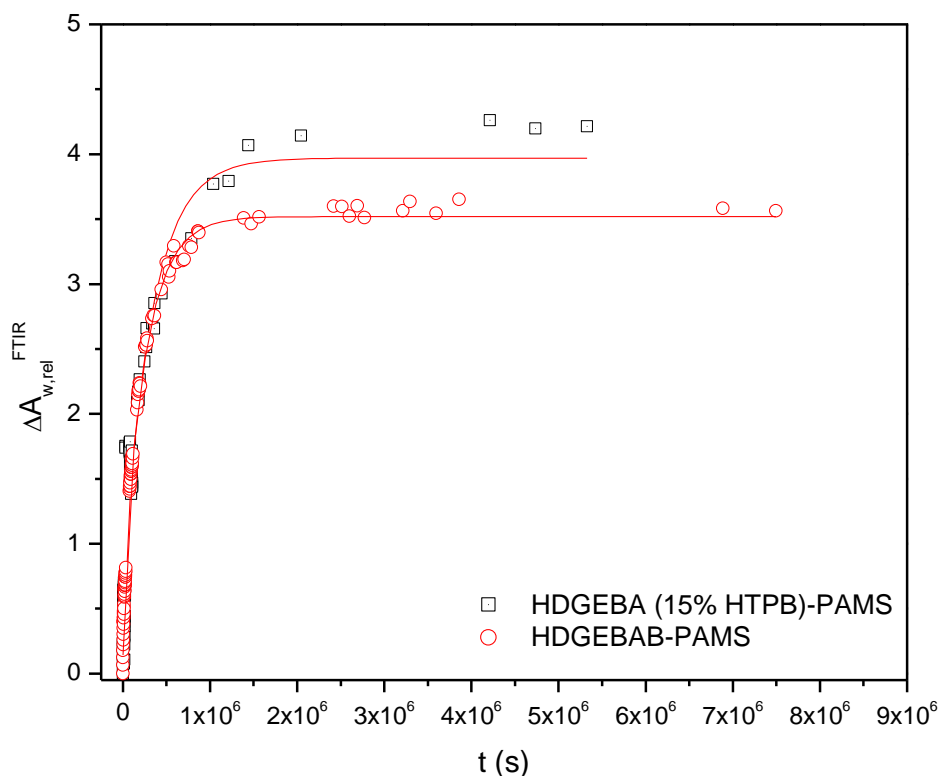
**Figura 4.30.-** Ganancia de peso  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t$  (s), para las muestras: 5HTPB y HP.

En la figura 4.30 se puede observar que la ganancia de peso en el equilibrio en la muestra 5HTPB es muy similar a la de la muestra de HP.



**Figura 4.31.-** Ganancia de peso  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t$  (s), para las muestras: 10HTPB y HP.

La Figura 4.31 muestra la evolución de las probetas 10 HPTB y HP. En este caso, se puede comprobar que la probeta sin modificador es la que más cantidad de agua absorbe.



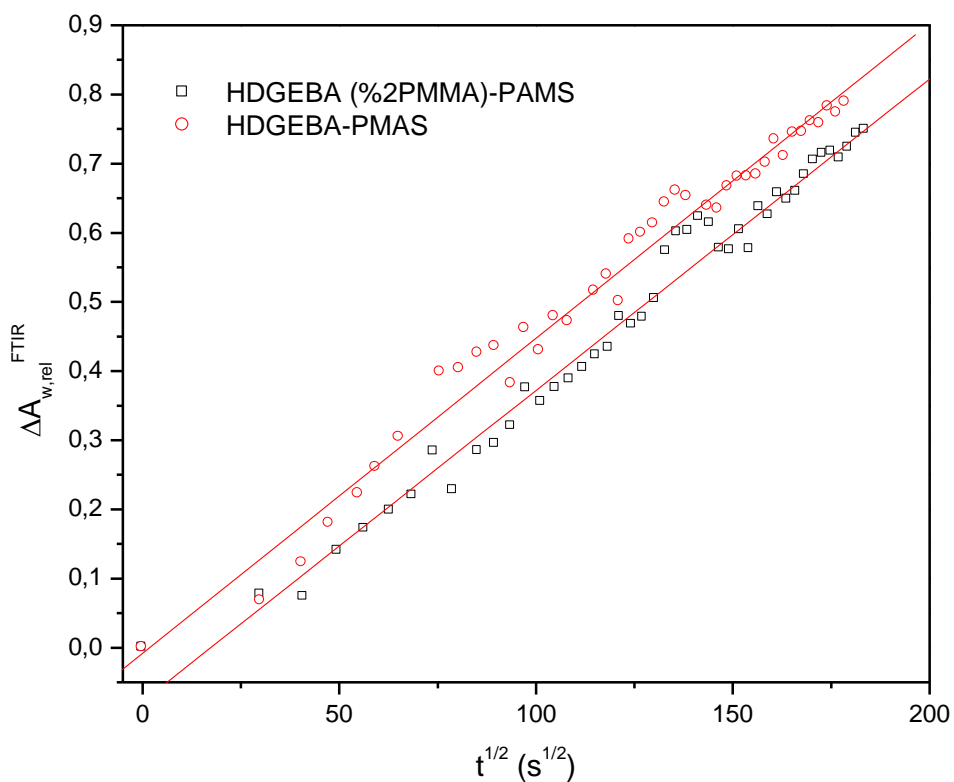
**Figura 4.32.-** Ganancia de peso  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t$  (s), para las muestras: 15HTPB y HP.

Como refleja la figura 4.32, la presencia de un 15% de HTPB en la muestra sí implica una mayor absorción de agua respecto a HP.

En las figuras 4.30., 4.31., y 4.32. se representa la evolución de la variación relativa de la absorbancia de la banda del agua para las probetas 5HTPB, 10HTPB y 15HTPB comparándolas con la de HP. De nuevo, se observa que no existe relación alguna entre la cantidad de agua absorbida por una resina HDGEBA con el porcentaje de modificador empleado, pero sí se repite el comportamiento de las muestras. Es decir 5HTPB, y 15HTPB absorben más agua que HP, y ésta a su vez. más que 10HTPB. Los valores del coeficiente de difusión tampoco siguen una tendencia con el porcentaje de HTPB.

### 4.2.3.- Resinas epoxi curadas con PAMS y modificadas con PMMA

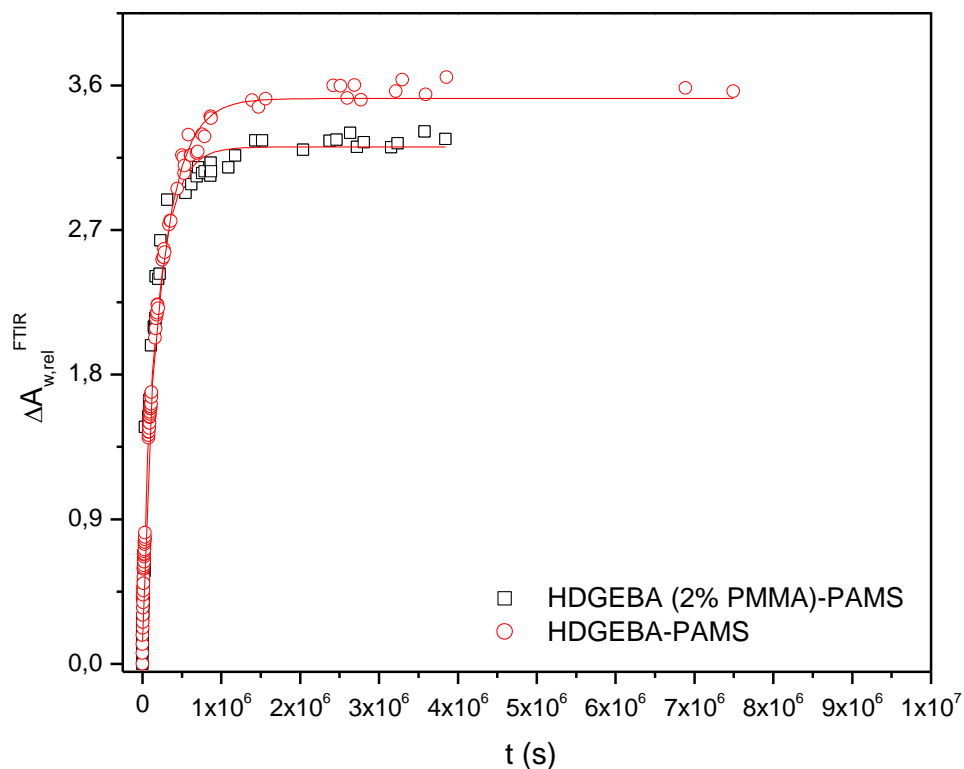
#### a) Coeficiente de difusión para tiempos de inmersión cortos



**Figura 4.33.-** Ganancia de peso  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR} (%)$  en función del tiempo de inmersión  $t^{1/2} (s^{1/2})$ , para las muestras: 2PMMA y HP.

La figura 4.33 presenta las gráficas de las muestras de 2PMMA y de HP con una pendiente similar.

### a) Coeficiente de difusión para tiempos de inmersión largos



**Figura 4.34.-** Ganancia de peso  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR}$  (%) en función del tiempo de inmersión  $t$  (s), para las muestras: 2PMMA y HP.

En la figura 4.34. se comparan los datos por FTIR para a las probetas 2PMMA, y HP. Se observa el mismo comportamiento que por gravimetría: la presencia de PMMA reduce la cantidad de agua que absorbe la muestra, y su coeficiente de difusión es mayor que el de la muestra sin modificador.

En la Tabla 4.4. se resumen los valores de la variación relativa de la absorbancia de la banda del agua en el equilibrio y coeficiente de difusión obtenidos para todas las muestras estudiadas a partir del ajuste de los datos experimentales a la Ley de Fick a tiempos cortos.

**Tabla 4.4.- Resumen de resultados**

<b>Muestra</b>	$\Delta A_{w,eq}^{FTIR}$ (%)	$10^{-9} D_0^{FTIR}$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>DP</b>	4	6.05 ± 0.20
<b>HP</b>	3.75	3.26 ± 0.14
<b>DM</b>	2.6	2.78 ± 0.10
<b>HM</b>	3.25	2.91 ± 0.12
<b>5HTPB</b>	4.25	2.36 ± 0.05
<b>10HTPB</b>	3.6	3.17 ± 0.09
<b>15HTPB</b>	4	6.20 ± 0.86
<b>2PMMA</b>	3.3	4.25 ± 0.18

Los valores  $D_0$  son del mismo orden de magnitud que los valores encontrados en bibliografía [Xiao, 1998; Adams, 1996; Yifu Dink, 2001]. Por tanto, se podrá considerar como un correcto punto de partida estos valores de  $D_0$ .

Si comparamos las muestras que contienen el mismo endurecedor mXDA, se puede observar que la muestra HM absorbe más agua que DM. Si observamos las muestras curadas con PAMS (HP y DP), observamos que absorbe mayor cantidad de agua con la resina DGEBA que con su derivado hidrogenado.

La incorporación de HTPB en el sistema supone un aumento de la cantidad de agua absorbida, sin embargo al aumentar la cantidad de modificador presente en el sistema disminuye el coeficiente de difusión. Si se añade el modificador PMMA al sistema, el coeficiente de difusión determinado a tiempos cortos es ligeramente superior, pero se produce una reducción de la cantidad de agua absorbida en el equilibrio.

En la Tabla 4.5. se resumen los valores de la variación relativa de la absorbancia de la banda del agua en el equilibrio en el equilibrio y coeficiente de difusión obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales a la Ley de Fick a tiempos largos.

**Tabla 4.5.- Resumen de resultados**

<b>Muestra</b>	$\Delta A_{w,eq}^{FTIR}$ (%)	$10^{-9} D^{FTIR}$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	<b>X<sup>2</sup></b>
<b>DP</b>	4	$7.40 \pm 0.25$	0.01404
<b>HP</b>	3.51	$4.56 \pm 0.06$	0.00293
<b>DM</b>	2.38	$4.60 \pm 0.11$	0.00640
<b>HM</b>	3.10	$9.16 \pm 0.07$	0.00522
<b>5HTPB</b>	3.67	$9.53 \pm 0.40$	0.01430
<b>10HTPB</b>	3.6	$3.41 \pm 0.30$	0.00428
<b>15HTPB</b>	3.96	$3.59 \pm 0.25$	0.06121
<b>2PMMA</b>	3.3	$5.79 \pm 0.25$	0.00239

Según este estudio los coeficientes de difusión para todas las probetas son del orden de  $10^{-9}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, siendo aceptables estos valores ya que coinciden con los reportados para otros sistemas epoxi/amina

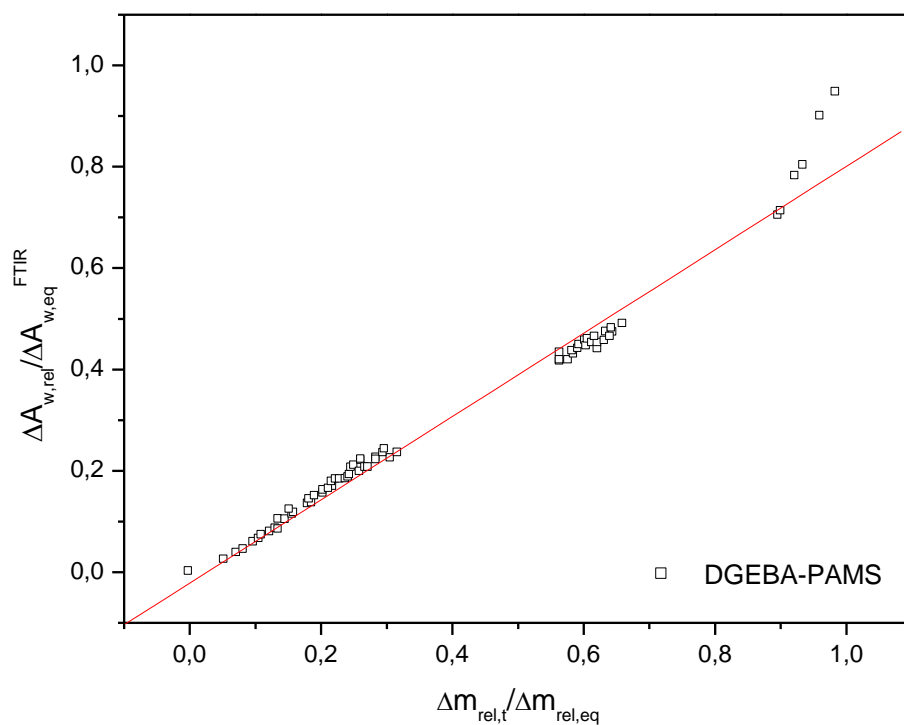
Del mismo modo que sucedía en gravimetría, se puede observar que la absorción de agua en todas las probetas estudiadas presenta un comportamiento lineal en el primer tramo. También, podemos decir que la cantidad de agua absorbida es mayor cuanto más lenta es la velocidad de difusión.

#### **4.4.- Comparación entre métodos**

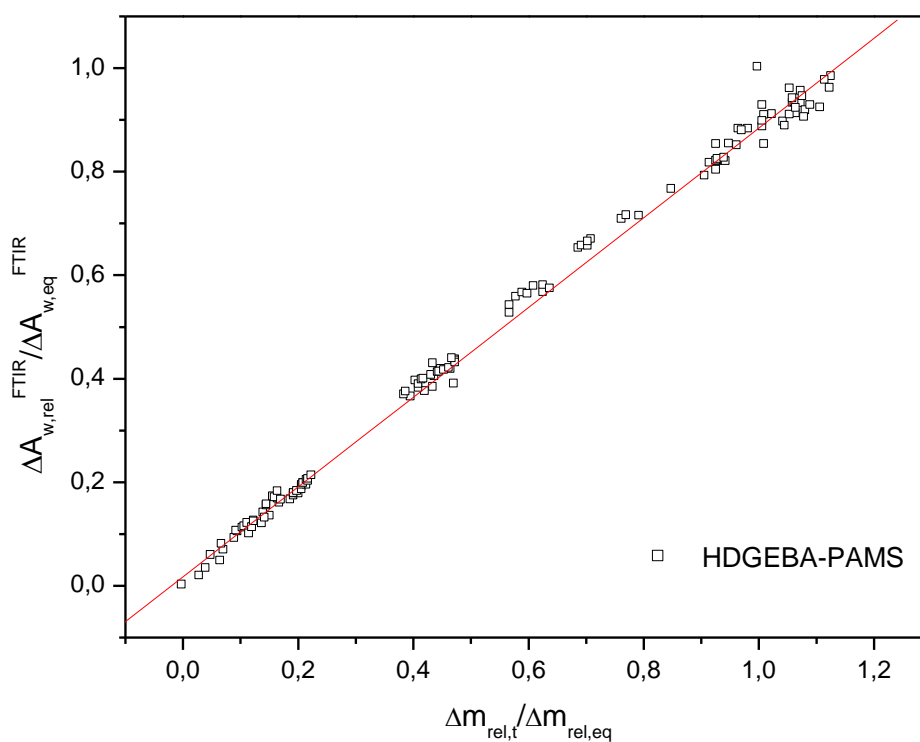
Para poder realizar una comparativa entre los métodos de gravimetría y FTIR, se ha realizado una normalización de los datos obtenidos, representando la relación entre la variación relativa de la absorbancia de la banda del agua y la variación relativa del área de la banda en el equilibrio, para tiempos de inmersión específicos, frente a la relación de la variación relativa de la masa de la muestra dividida y la variación de la masa de la muestra en el equilibrio para cada una de las muestras estudiadas.

A continuación, se muestran las gráficas de la comparación además de un ajuste lineal de las mismas.

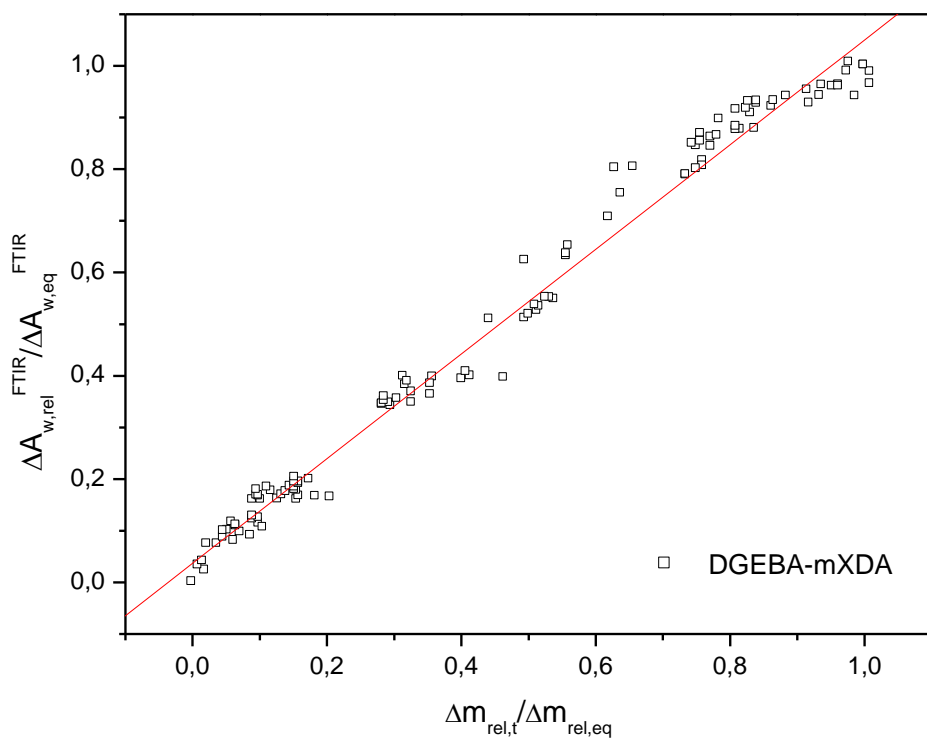




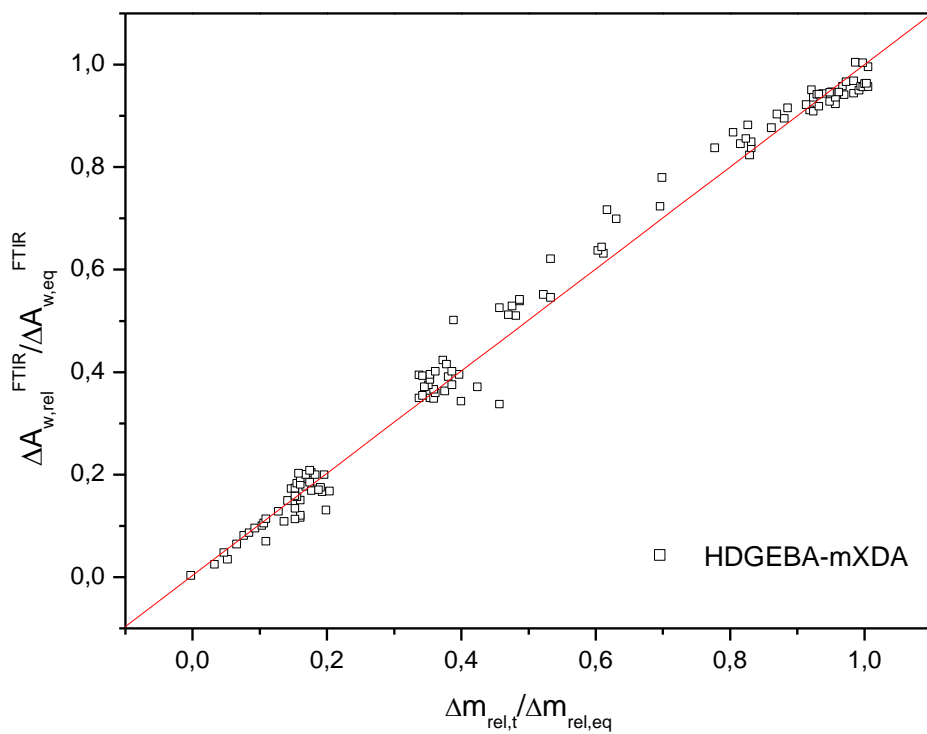
**Figura 4.35.-** Representación de  $\Delta A_{W,rel}^{FTIR} / \Delta A_{W,eq}^{FTIR}$  frente a  $\Delta m_{rel,t} / \Delta m_{rel,eq}$  para la muestra DP.



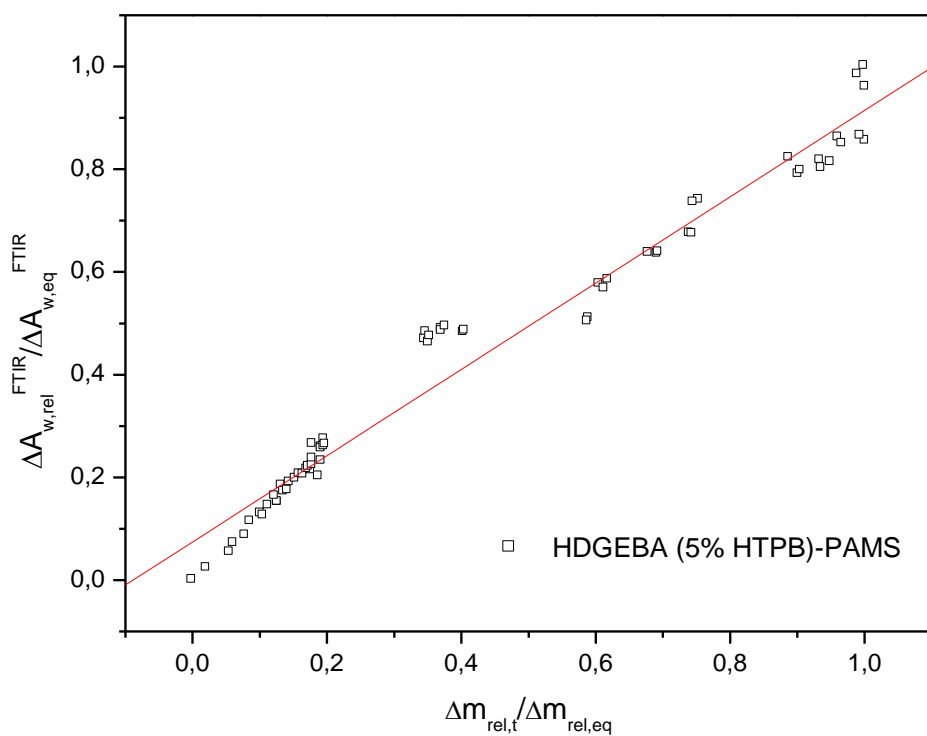
**Figura 4.36.-** Representación de  $\Delta A_{W,rel}^{FTIR} / \Delta A_{W,eq}^{FTIR}$  frente a  $\Delta m_{rel,t} / \Delta m_{rel,eq}$  para la muestra HP.



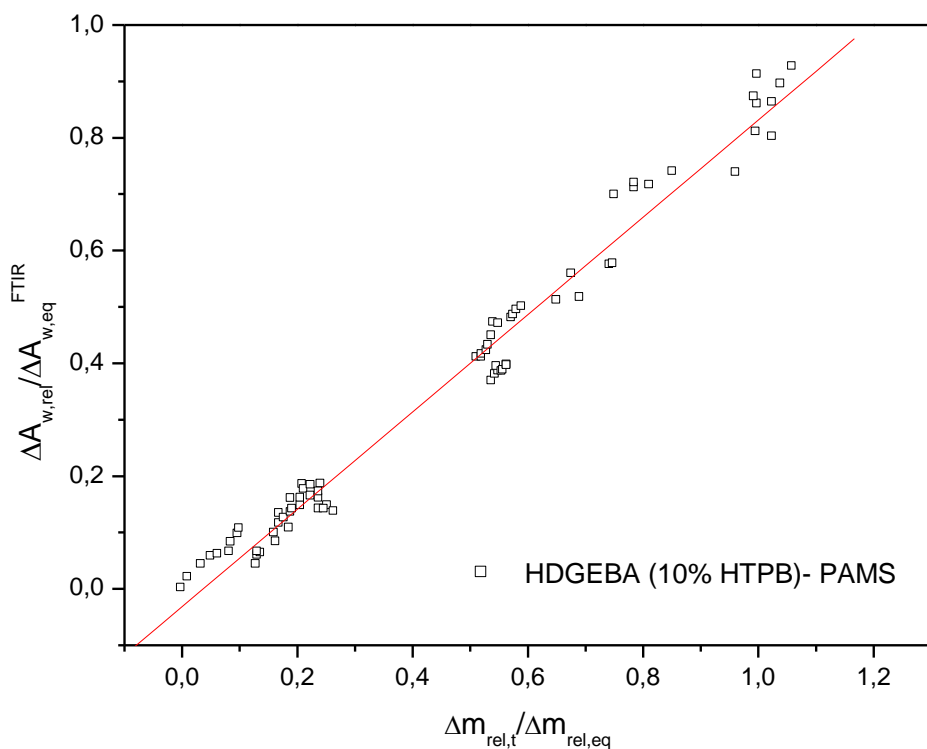
**Figura 4.37.-** Representación de  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR} / \Delta A_{w,eq}^{FTIR}$  frente a  $\Delta m_{rel,t} / \Delta m_{rel,eq}$  para la muestra DM.



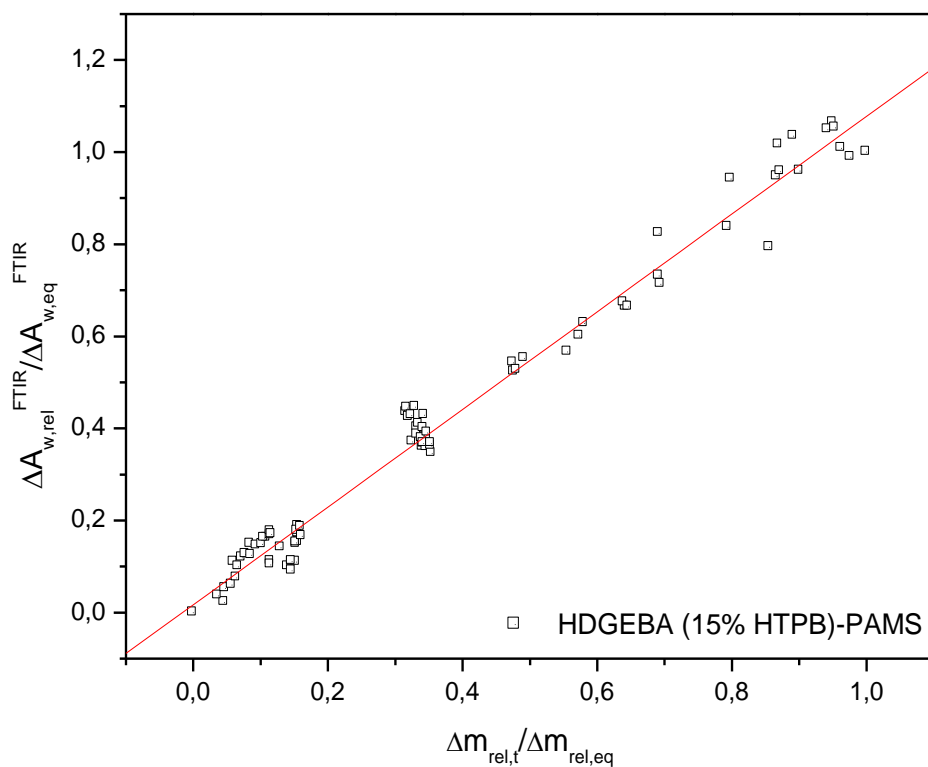
**Figura 4.38.-** Representación de  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR} / \Delta A_{w,eq}^{FTIR}$  frente a  $\Delta m_{rel,t} / \Delta m_{rel,eq}$  para la muestra HM.



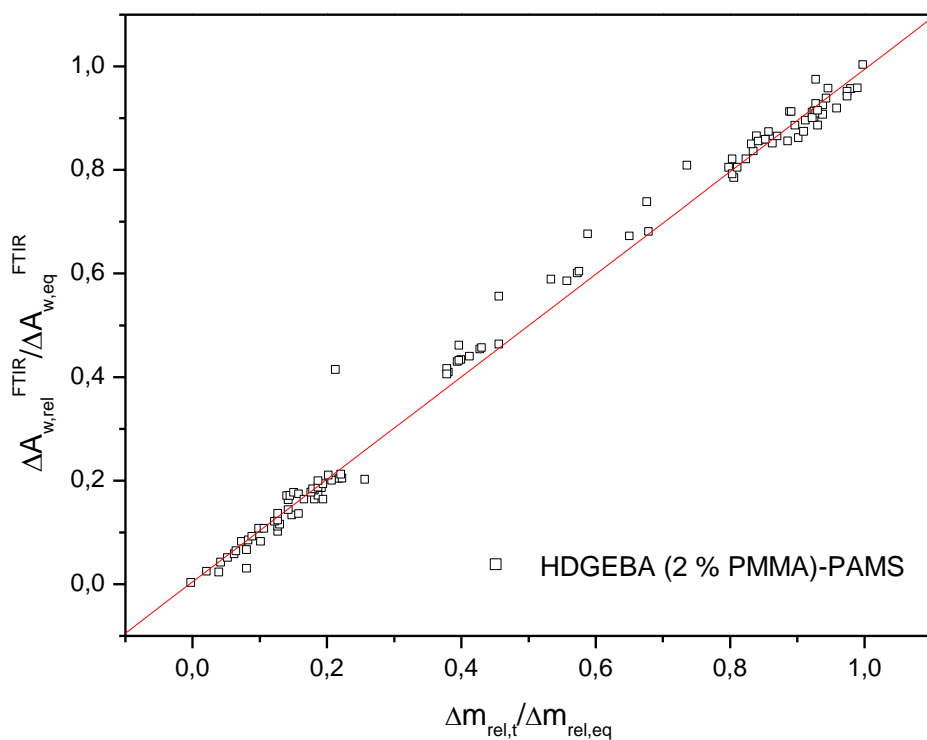
**Figura 4.39.-** Representación de  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR} / \Delta A_{w,eq}^{FTIR}$  frente a  $\Delta m_{rel,t} / \Delta m_{rel,eq}$  para la muestra 5HTPB



**Figura 4.40.-** Representación de  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR} / \Delta A_{w,eq}^{FTIR}$  frente a  $\Delta m_{rel,t} / \Delta m_{rel,eq}$  para la muestra 10HTPB.



**Figura 4.41.-** Representación de  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR} / \Delta A_{w,eq}^{FTIR}$  frente a  $\Delta m_{rel,t} / \Delta m_{rel,eq}$  para la muestra 15HTPB.



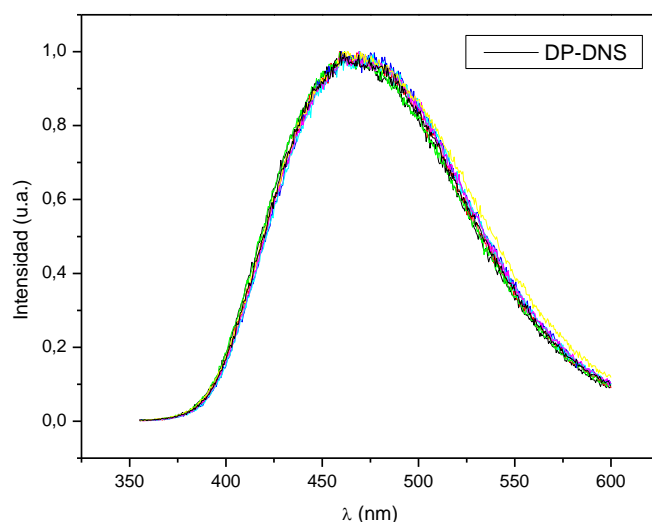
**Figura 4.42.-** Representación de  $\Delta A_{w,rel}^{FTIR} / \Delta A_{w,eq}^{FTIR}$  frente a  $\Delta m_{rel,t} / \Delta m_{rel,eq}$  para la muestra 2PMMA.

El ajuste lineal proporciona un valor de la pendiente próximo a 1, indicando una buena correlación entre los resultados obtenidos por ambas técnicas, aunque se observa una cierta dispersión de los datos experimentales entorno a la recta de ajuste.

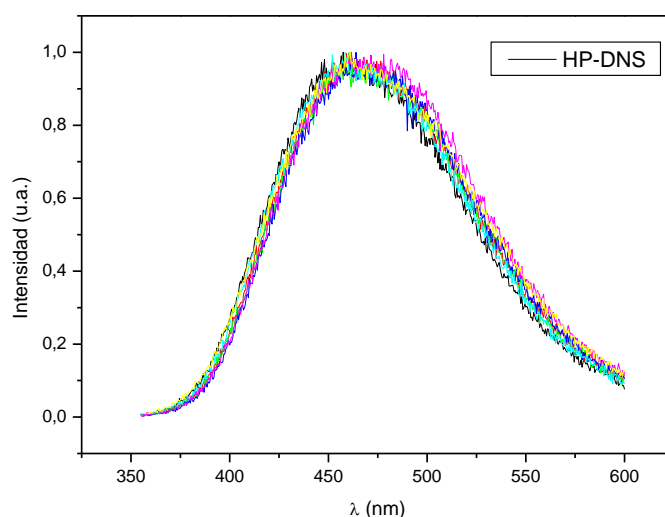
No obstante, se observa una apreciable dispersión de los datos correspondientes a tiempos largos respecto a la ecuación de ajuste. Esto puede ser debido a que en los tiempos cortos de inmersión el cambio de la masa es bastante significativo, mientras que para tiempos largos esta variación de la masa es menor, lo que implica que la sensibilidad en la medida gravimétrica es menor a tiempos largos. En consecuencia, se puede considerar que a tiempos largos de inmersión la medida por FTIR es más fiable que la medida gravimétrica. Teniendo en cuenta las gráficas anteriores, este hecho es más notable en las muestras de DP, DM, 5HTPB, 10HTPB, y 15HTPB.

#### **4.4.- MEDIDAS DE FLUORESCENCIA**

En las siguientes figuras, se muestran los espectros de emisión de fluorescencia del dansilo (DNS) insertada covalentemente en las muestras de DP y HP, en función de la longitud de onda de excitación, para diferentes tiempos de inmersión en agua a 50 °C



**Figura 4.43.-** Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra DP-DNS en función de la longitud de onda de excitación ( $\lambda_{exc}$ ).

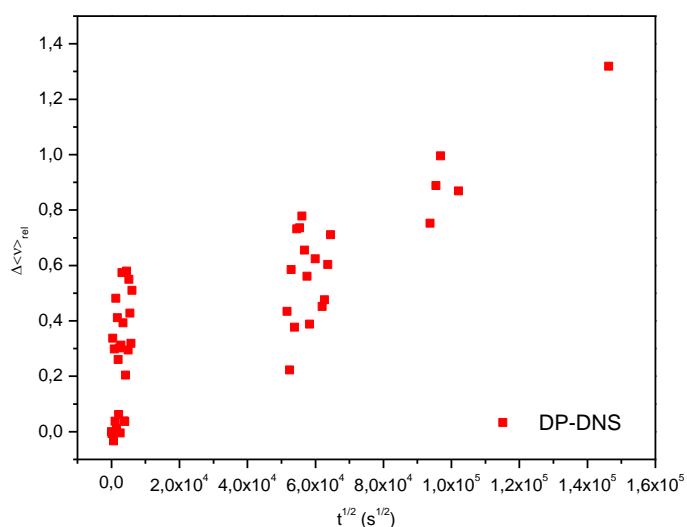


**Figura 4.44.-** Espectro de emisión de fluorescencia para la muestra HP-DNS en función de la longitud de onda de excitación ( $\lambda_{exc}$ ).

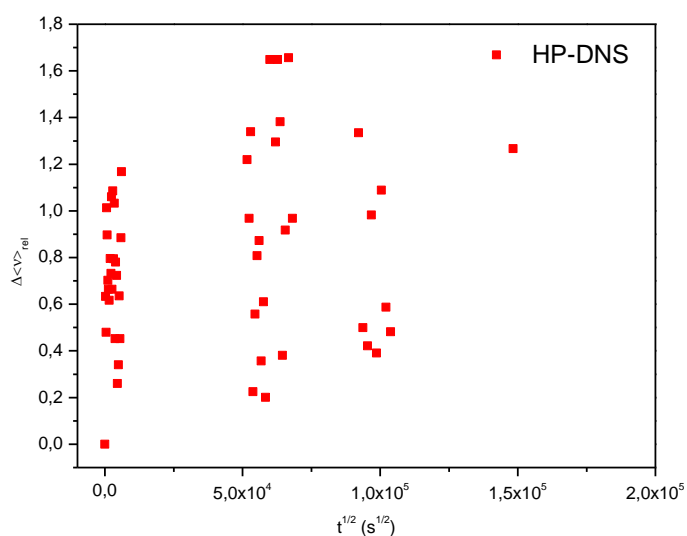
Para las dos muestras estudiadas, se observa un ligero desplazamiento del espectro de emisión de fluorescencia hacia el rojo (longitudes de onda más largas), es decir a menor energía. Esto significa que el acoplamiento entre el estado excitado del DNS y el medio es más efectivo cuanto mayor es el tiempo de inmersión en agua, o lo que es lo mismo mayor contenido en agua. En ambos casos el desplazamiento es muy débil y prácticamente inapreciable en la probeta de HP

Puesto que las variaciones en el primer momento de la fluorescencia,  $\langle \nu \rangle$  presentan bajas dispersiones y dado las pequeñas variaciones en los espectros de fluorescencia, se ha optado por presentar únicamente este parámetro en función del tiempo de inversión.

En las siguientes figuras, se ha representado la variación de  $\langle \nu \rangle$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en función del tiempo de inmersión en agua para cada tipo de muestra: DP-DNS y HP-DNS.



**Figura 4.45.-** Representación de  $\langle \nu \rangle$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en función del tiempo de inmersión,  $t(s)$  para la muestra DP-DNS.



**Figura 4.46.-** Representación de  $\langle \nu \rangle$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en función del tiempo de inmersión,  $t(\text{s})$  para la muestra HP-DNS:

En ambos casos se observa una alta dispersión en la variación de  $\langle \nu \rangle$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en función del tiempo, y en ningún momento se alcanza una estabilización. Por tanto, no podemos obtener ninguna conclusión a la hora de compararlo con los resultados obtenidos con los dos métodos anteriores.

Calculando la magnitud de la variación de desplazamiento del espectro total desde condiciones secas hasta alcanzar la saturación de agua, los valores obtenidos son: 0,98 y 0,79 para DP y HP respectivamente. Este valor indica el carácter relajado del estado excitado, siendo mayor para DP. Esto significa que la polaridad local, o la flexibilidad del medio que rodea al dansilo se intensifica más en la resina DP que en HP.



## **Conclusiones**

## **5.- CONCLUSIONES**

### **5.1.- Conclusiones**

En lo referente a las técnicas experimentales empleadas y a los resultados obtenidos, se puede concluir:

- ❖ En todos los casos, mediante las técnicas de gravimetría y FtnIR, se observa la misma tendencia en la evolución del proceso de absorción de agua. En un primer tramo, el comportamiento presenta una tendencia lineal, la cantidad de agua absorbida crece muy rápidamente en función del tiempo de inmersión, mientras que durante el segundo tramo, la tendencia ya no es lineal, llegando a estabilizarse, cuando se alcanza el plató.
- ❖ Los coeficientes de difusión obtenidos por gravimetría y FTnIR son del orden de los reportados para otros sistemas de epoxi/amina.
- ❖ Las muestras que contienen endurecedor mXDA, absorben menor cantidad de agua que las que contenían PAMS; para los dos tipos de resina.
- ❖ En el caso del modificador HTPB, las muestras 5 HTPB y 15HTPB, presentaron un comportamiento similar, ya que a mayor cantidad del mismo, absorben mayor cantidad de agua. Sin embargo, en el caso de 10HTPB, el comportamiento era contrario, la muestra sin modificador absorbe más agua que al añadirle éste.
- ❖ La introducción del modificador PMMA al 2%, resulta beneficiosa, ya que provoca una disminución de la cantidad de agua absorbida en el equilibrio.
- ❖ Finalmente, en la comparación de los datos experimentales obtenidos mediante Gravimetría y FTIR, se pudo concluir que para tiempos largos de inmersión, la medida por FTIR es ligeramente más sensible que la medida gravimétrica.

## **Bibliografía**

**6.- BIBLIOGRAFÍA**

<b>Referencias bibliográficas</b>	
<b>Adams, 1996</b>	<i>Adams R.D., Singh MM, Compos Sci Technol 56 (8), 977 (1996).</i>
<b>Boniau, 1981</b>	<i>P. Boniau, A.R. Bunssell, J.Compos Mater 15, 272 (1981).</i>
<b>Braydson, 1989</b>	<i>J.A. Braydson , Plastic Materilas, 5th edition , Ed. Butter Worth Heinemann, 1989.</i>
<b>Carter, 1978</b>	<i>H. G.Carter, K.G.Kibler. Jcomp. Mat. 12, 118 (1978).</i>
<b>Cabanelas, 2000</b>	<i>J.C. Cabanelas, Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid (2000).</i>
<b>Cabanelas, 2001</b>	<i>J.C. Cabanelas, S.G. Prolongo, B. Serrano, J. Bravo, J. Baselga. Journal of Materials Processing Technology 143,311 (2003).</i>
<b>Cabanelas, 2003</b>	<i>J.C. Cabanelas, B. Serrano, J. Gonzalez-Benito, J. Bravo, J. Baselga, Macromol Rapid Commun. 22, 694 (2001)</i>
<b>Cabanelas, 2005</b>	<i>J.C. Cabanelas, B Serrano and J. Baselga Macromolecules 38, 961 (2005)</i>
<b>Crank, 1993</b>	<i>J.Crank, the mathematics of diffusion. Oxford:Oxford University Press, 1993</i>
<b>Yifu Dink, 2001</b>	<i>Yifu Dink, Mojun Liu, Shanjun Li, Shuyong Zhang, Wei-Fang Zhou, BO Wang Macromol. Chem. Phys. 202,13 (2001)</i>
<b>González Benito, 2003</b>	<i>J.González Benito, J. Bravo, F.Mikes, J. Baselga. Polymer 44, 653 (2003).</i>
<b>Gurtin, 1978</b>	<i>M.E.Gurtin, C. Yatomi. J Compos. Mater.13, 126 (1978)</i>
<b>Dusek, 1985</b>	<i>K. Dusek. "Epoxi Resins and composites". Vol. 1-4. Advanced polymer Science, vol 72,75,78,80. Springer, Berlin (1985-1986).</i>
<b>Elwell, 1997</b>	<i>L. Standford, A. Ryan, M. Elwell. "Structure Development in Reactive Systems"en "Materials Science and Technology: Processing of Polymers". Wiley-VCH, Weinheim (Alemania), Vol 18 (1997).</i>
<b>Ellis, 1993</b>	<i>Ellis B. Chemistry and technology of epoxy resins. Glasgow: Blackie; (1993)</i>
<b>Fick, 1959</b>	<i>A. Fick, Ann Phys. 94, 59 (1959)</i>
<b>Flammersheim, 1998</b>	<i>H.J. Flammersheim, Thermochimica Acta, 310 (1998)</i>

<b>Harto Castaño, 1981</b>	<i>A. Harto Castaño, Resinas Epoxi de Bisfenol A. Identificación de sus oligómeros sensibilizantes. Medicina y seguridad en el trabajo. 114, 90 (1981).</i>
<b>Kinloch, 1983</b>	<i>A.J. Kinloch, S.J. Shaw, D.A. Todd, D.L. Hunston, Polymer, 24, 1341 (1983).</i>
<b>Lachenal, 1996</b>	<i>G. Lachenal, a. Pierre, N.Poisson. Micron. 27, 329 (1996)</i>
<b>Lakowiz, 1999</b>	<i>J.R. Lakowiz, Principles of fluorescence spectroscopy, chap7, Kluwer Academic/Plenum Pub, NY(1999)</i>
<b>Kinloch ,1983</b>	<i>A.J. Kinloch. "Rubber-Toughened Plastics". ACS, Washinton, (1983).</i>
<b>Kinloch ,1989</b>	<i>A.J. Kinloch, S.J. Shaw, D.A. Todd, D.L. Hunston, Polymer. 24, 1341 (1989).</i>
<b>May, 1988</b>	<i>C.A. May, Epoxi Resins. Chemestry and technology, 2nd Ed., Ed. Clayton A. May, Marcel (1988).</i>
<b>Mc Garry, 1969</b>	<i>F.J. Mc Garry, J.N. Sultan. 24<sup>th</sup> Ann. Tech. Conf. Reinf.Plast./Comps. Div., SPI, Sect 11 B (1969).</i>
<b>Migueluez, 2004</b>	<i>H. Migueluez, J.A.Canteli, J.L.Cantero, J.Fernández, Tecnología mecánica, 1, 235 (2004).</i>
<b>Mijovic, 1985</b>	<i>Mijovic .J., Lin .K., J Appl Polymer Science 30 (6), 2527 (1985).</i>
<b>Mijovic, 1996</b>	<i>J.Mijovic, S. Andjelic, Polymer. 37, 1295 (1996).</i>
<b>Musto, 2002</b>	<i>P. Musto, G. Ragosta, G. Scarinzi, L. Mascia, J. Polym. Sci, Parte B: Polymer Physics. 40, 922 (2002)</i>
<b>Musto, 2005</b>	<i>P. Musto, G. Ragosta, L. Mascia, Chemistry. Materials. 2000, 12(2005).</i>
<b>Noel, 1986</b>	<i>B. Noel, F. Laupretre, C. Friederich, C. Leonard, J. Halary and L. Monnerie, Macromolecules. 19, 201 (1986).</i>
<b>Occhianiani</b>	<i>G. Occhianiani: Proceedings of internacional School on advanced material science and technology, Course I, 7</i>
<b>Olmos, 2003</b>	<i>D. Olmos, S. J. Aznar, J. Baselga, J. González-Benito, J. Coll. Interf. Sci. 267,117 (2003).</i>
<b>Pascault, 2002</b>	<i>J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams, Thermosetting Polymers, Ed. Marcel Dekker Inc. (2002).</i>
<b>Paz-Abuin, 1997</b>	<i>S. Paz-Abuin, M. Pazos-Pellín, M. Paz-Pazos, A. López-Quintela, polymer, 38 (1997).</i>

<b>Poisson, 1996</b>	<i>N.Poisson, G. Lachenal, H. Sautereau, Vib. Spectros. 12, 237 (1996).</i>
<b>Riew, 1989</b>	<i>C.K. Riew Ed., "Rubber-Toughened Plastics", ACS, Washington, 1989.</i>
<b>Rowe, 1969</b>	<i>E.H. Rowe. 24<sup>th</sup> ann. Tech. Conf. Reinf. Plast./Comos. Div., SPI, Sect 11 A (1969).</i>
<b>Serrano, 1996</b>	<i>B.Serrano, B. Levenfeld, J. Bravo, J. Baselga, Polymer Engineering &amp; Science. 36, 175 (1996).</i>
<b>Shanahan, 1998</b>	<i>G.Z.Xiao, M.E.R. Shanahan. Polymer 39 (14), 3253 (1998).</i>
<b>Skoog, 1994</b>	<i>D.A. Skoog, J.J.Leary, Análisis Instrumental, 4<sup>a</sup> Edición, Mc Graw-Hill (1994).</i>
<b>Sung, 1993</b>	<i>C.S.P. Sung and N.H. Sung, Mat. Sci. Eng. A162, 241 (1993).</i>
<b>Van Krebelen, 1990</b>	<i>D.W. Van Krebelen, Properties of Polymers, 3rd co,pletely revised Ed., Elsevier Science Publishers, B.. Ámsterdam, 1990.</i>
<b>Wang, 1996</b>	<i>Z.J. Wang, J.C. Song, R. Bao and D.C. Neckers, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 34, 325 (1996).</i>
<b>Yifu Dink, 2001</b>	<i>Yifu Dink, Mojun Liu, Shanjun Li, Shuyong Zhang, Wei-Fang Zhou, BO Wang Macromol. Chem. Phys. 202,13 (2001).</i>
<b>Xiao, 1998</b>	<i>G.Z. Xiao, E.R. Shanahan, Polymer. 39, 3253 (1998).</i>
<b>Zvetkov, 2001</b>	<i>V.L. Zvetkov, Polymer. 42, 6687 (2001).</i>